

I. Ueber die Fette.

Von
W. Heintz.

Der Aufforderung der Redaction dieser Zeitschrift, die Resultate meiner Untersuchungen über die Fette in einen Aufsatz zusammenzufassen, um leichteren Ueberblick über dieselben zu gewähren, folge ich um so lieber, als mir wohl bewusst ist, wie sich im Verlaufe der Arbeit meine Ansichten über diese Körper geändert haben, und wie schwer es ist, aus den die weitläufig entwickelten Belege für meine Schlussfolgerungen enthaltenden Abhandlungen die Resultate herauszufinden, welche sich am Ende meiner Untersuchungen als die richtigen herausgestellt haben.

Die Untersuchungen von Chevreul*) über die thierischen Fette hatten ergeben, dass diese Stoffe aus den zusammengesetzten Aetherarten ähnlichen Verbindungen bestehen, die sich durch kaustische Alkalien in Verbindungen derselben mit fetten Säuren und einen indifferenten Körper zerlegen lassen, der entweder in Wasser löslich ist (Glycerin), oder sich darin nicht löst (Aethal). Die fetten Säuren, deren Alkaliverbindungen dabei entstehen, sollten nach Chevreul gemeiniglich Stearinsäure, Margarinsäure und Oelsäure sein, zu denen nur in Ausnahme-

*) Chevreul, *recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*. Paris 1823.

fällen noch andere hinzukommen sollten, wie namentlich in der Butter Buttersäure, Capronsäure und Caprinsäure, zu denen durch Lerch*) noch Caprylsäure hinzugekommen ist, in dem Thran von *Delphinus globiceps* Phocensäure, in dem Bockstalg Hircinsäure.

Die auf Chevreul's Arbeiten folgenden Untersuchungen der Schüler Liebig's, namentlich Redtenbacher's, Bromeis', Varrentrapp's etc. stützen sich vollkommen auf diese Angaben von Chevreul, und haben eigentlich neben dem Zweck, die Zersetzungsweise der Fette und fetten Säuren zu ermitteln, nur den, die Zusammensetzung der verschiedenen fetten Säuren und den Zusammenhang in ihrer Constitution auszumitteln. Aus diesen Arbeiten schien hervorzugehen, dass die Stearinsäure, die um 70° C. schmilzt, als eine niedere Oxydationsstufe der Margarinsäure, deren Schmelzpunkt bei 60° C. liegen sollte, zu betrachten sei. Jene sollte bestehen aus $C_{63}H_{66}O_5 + 2HO$, diese aus $C_{34}H_{33}O_2 + HO$. Und diese Ansicht wurde durch Versuche bestätigt, welche den Uebergang jener Säure unter der Einwirkung oxydirender Mittel in diese darzuthun schienen.

Nach diesen Arbeiten wurden dann später viele Fette, auch pflanzliche, untersucht, und da man stets die nach der Verseifung erhaltenen fetten Säuren, wenn sie aus alkoholischer Lösung so lange umkrystallisirt waren, bis ihr Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte, für chemisch reine Substanzen hielt, so glaubte man sich berechtigt, ihnen in dem Falle, wenn sie andere Eigenschaften, namentlich einen auch nur unbedeutend von denen der bekannten Säuren abweichenden Schmelzpunkt besaßen, einen neuen Namen zu geben. So sind denn eine grosse Zahl Namen in die chemische Wissenschaft aufgenommen worden, durch welche besondere eigenthümliche fette Säuren bezeichnet wurden. So ist namentlich von Smith**) die von Chevreul für Margarinsäure gehaltene fette Säure des Wallraths für eine

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

**) Ebend. Bd. XLII, S. 241.

eigene Säure, für Aethalsäure erklärt worden, die später den Namen Cetinsäure erhalten hat.

Durch meine Untersuchungen über die fetten Säuren wird die Existenz aller dieser Substanzen als chemisch reine Körper in Frage gestellt. Die einzige Beobachtung genügt dazu, dass es Mischungen verschiedener Säuren giebt, die aus ihren Lösungen in Alkohol sich mit denselben Eigenschaften, namentlich demselben Schmelzpunkt wieder ausscheiden, den die Mischung besitzt, bevor sie in Alkohol gelöst wurde. Man hatte bis dahin für die Reinheit einer fetten Säure nur das eine Merkzeichen, dass durch Umkrystallisiren ihr Schmelzpunkt nicht mehr erhöht werden konnte.

Ich habe deshalb nach einem Mittel gesucht, die Gemischtheit oder Reinheit einer Säure mit Sicherheit auszumitteln, und es in der Methode der partiellen Fällung gefunden. Um mit Hülfe derselben die Reinheit einer fetten Säure auszumitteln, verfährt man wie folgt.

Die zu untersuchende Substanz, wovon mindestens 1 Grm. angewendet werden muss, wird, nachdem ihr Schmelzpunkt ermittelt ist, in so viel heissem Alkohol gelöst, dass selbst beim Erkalten bis zur Zimmertemperatur keine Abscheidung der fetten Säure eintreten kann, und nun noch heiss mit einer zur vollständigen Fällung der Säure unzureichenden Menge essigsaurer Magnesia in Alkohol, oder essigsaurer Baryterde in möglichst wenig Wasser aufgelöst, versetzt.

In dem Falle, dass die zu untersuchende Säure einen hohen Schmelzpunkt (über 53° C.) besitzt, wählt man besser das Magnesiasalz, anderenfalls das Barytsalz als Fällungsmittel. Von diesem nimmt man etwa $\frac{2}{7}$ des Gewichts der zur Untersuchung genommenen Säure, von jenem dagegen nur etwa den vierten bis fünften Theil desselben.

Nachdem die Mischung erkaltet ist und sich das Baryt- oder Magnesiasalz abgeschieden hat, filtrirt man, mischt den Niederschlag mit Alkohol, presst ihn aus und bringt ihn in eine Mischung von viel Wasser und etwas Salzsäure. Durch Kochen wird das Salz zersetzt. Man muss

so lange kochen, bis die auf der heissen sauren Flüssigkeit schwimmende ölartige Substanz vollkommen klar ist. Durch Umrühren kann die Zersetzung des Salzes und die Abscheidung der fetten Säure wesentlich beschleunigt werden. Die so gewonnene Säure wird endlich auf ihren Schmelzpunkt untersucht.

Aus der von dem Salze abgetrennten Flüssigkeit muss nun ebenfalls die darin noch enthaltene Säure abgetrennt werden, was jedoch nicht unmittelbar durch Zusatz einer starken Säure geschehen darf, weil sich sonst leicht etwas des Aethers der fetten Säure bilden könnte, der den Schmelzpunkt derselben wesentlich erniedrigen würde. Ja es kann diese Flüssigkeit schon eine Spur des Aethers enthalten; denn ich habe mehrfach beobachtet, dass in einer Flüssigkeit, welche neben fetter Säure und Alkohol noch eine andere stärkere Säure enthielt, beim allmählichen Verdunsten an der Luft sich zwei übereinanderstehende flüssige Schichten bildeten, von denen die obere wesentlich der Aether der fetten Säure war. Wollte man daher die alkoholische, Essigsäure enthaltende Lösung der fetten Säure mit Wasser verdünnen, dann den Alkohol durch Kochen entfernen und nun durch mehr Säurezusatz die fette Säure vollständig von der Basis, die noch in dieser Flüssigkeit enthalten ist, abscheiden, so würde die so erhaltene Säure einen zu niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Man muss daher den etwa schon gebildeten Aether wieder zersetzen, ehe man die fette Säure abscheidet. Zu dem Ende neutralisirt man die alkoholische Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, fügt etwas kaustisches Natron oder Kali hinzu und kocht nun ohne Wasserzusatz einige Zeit. Dann setzt man allmählich Wasser hinzu und kocht so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht. Nun endlich zersetzt man die Lösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und prüft den Schmelzpunkt der als vollkommen klare Flüssigkeit abgetrennten Säure.

Findet man den Schmelzpunkt beider Säureportionen unter sich gleich und auch mit dem übereinstimmend, den die Säure vor der partiellen Fällung besass, so kann man

von der Reinheit derselben überzeugt sein. Im andern Falle ist ihre Unreinheit erwiesen.

Dieselbe Methode der Scheidung in etwas anderer Form habe ich zur Untersuchung von Säuregemischen auf die darin enthaltenen verschiedenen Säuren benutzt. In dem Vorhergehenden ist schon erwähnt, dass das Umkrystallisiren aus Alkohol nicht genügt, um eine chemisch reine Substanz aus einem Gemisch fetter Säuren auszusondern. Wenigstens gelingt es nicht in allen Fällen, mit Hülfe dieser Methode eine reine fette Säure zu gewinnen. Jedenfalls kann aber mit Hülfe dieser Methode immer nur eine der in dem Gemisch enthaltenen rein abgesondert werden, wogegen die übrigen der Beobachtung entgehen. Diesem Uebelstande abzuhelfen, dient folgende freilich sehr umständliche Methode, die jedoch deshalb nicht verworfen werden darf, da sie bis jetzt die einzige ist, die den genannten Zweck einigermaßen erreicht.

Das zu untersuchende Fett wird zunächst verseift, die Seife durch Kochen mit Salzsäure zerlegt, die erhaltene fette Säure, mit wenig heissem Alkohol gemischt, und die Mischung nach dem Erkalten kräftig ausgepresst, eine Operation, die mit dem Pressrückstande mehrmals wiederholt wird. Ist der flüssige Theil der fetten Säure, die Oelsäure, durch diese Operation vollkommen abgeschieden, so werden die abgepressten Flüssigkeiten vermischt und mit essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von etwas Ammoniak gefällt, das Bleisalz mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Aether in dem von Mohr angegebenen Aetherextractionsapparate*) vollständig von allem ölsauren Bleioxyd befreit. Das nun ungelöst Gebliebene wird nach Verdunstung des Aethers in Wasser vertheilt und mit sehr verdünnter Salzsäure so lange und so oft gekocht, bis die über der kochenden wässrigen Flüssigkeit schwimmende ölige vollkommen klar erscheint. Dann wird sie nach dem Erkalten dem abgepressten festen Theil der fetten Säure beigefügt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und

*) Mohr, Lehrb. d. pharmaceutischen Technik. 2. Aufl. S. 127.

Auspressen so lange gereinigt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Zur Prüfung der Reinheit der abgeschiedenen Säure dient nun die beschriebene Methode der partiellen Fällung: Hat sich die Reinheit derselben ergeben, so hat man nur noch die alkoholischen Lösungen zu untersuchen. Anderenfalls fährt man mit dem Umkrystallisiren aus verhältnissmässig sehr viel Alkohol fort, wodurch es oft noch gelingt, eine der Prüfung auf Reinheit genügende Säure freilich in verhältnissmässig kleiner Menge abzuscheiden.

Alle bei diesem Umkrystallisiren erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten werden nun vereinigt, und heiss mit einer Lösung des dreissigsten bis vierzigsten Theils des Gewichts der in der Alkoholösung enthaltenen fetten Säure an essigsaurer Magnesia in Alkohol vermischt, der nach vollständigem Erkalten erzeugte Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt, mit wenig Alkohol gewaschen, ausgepresst und durch Kochen mit Salzsäure enthaltendem Wasser zersetzt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, nachdem die freie Essigsäure durch etwas Salmiakgeist abgestumpft ist, successiv mit eben so viel wiegenden Portionen dieses Salzes ganz auf dieselbe Weise vermischt, der Niederschlag eben so abgesondert und die so abgeschiedenen einzelnen Säureportionen der Reihenfolge nach bezeichnet. Sobald essigsaure Magnesia keinen Niederschlag mehr giebt, versucht man, ob man durch mehrfachen Zusatz des zwanzigsten Theils des Gewichts der anfangs in Alkohol gelöst gewesenen fetten Säure an essigsaurer Baryterde, die man in möglichst wenig Wasser gelöst hat, noch einen oder mehrere Niederschläge erhält, aus denen die Säure ebenfalls wie aus den Magnesiaverbindungen abgeschieden werden kann. Endlich, wenn auch durch essigsaure Baryterde kein Niederschlag mehr entsteht, kann man den Alkohol abdestilliren, die aus dem wässrigen Rückstand durch Salzsäure abgeschiedene Säure mit einer alkoholischen Kalilösung kochen (um den etwa gebildeten Aether zu zersetzen) und die Kaliseife nach Zusatz von Wasser und Verdunstung des Alkohols durch Kochen mit Salzsäure zersetzen.

Alle diese einzelnen Säureportionen, deren man acht bis eilf erhalten wird, müssen nun aus der alkoholischen Lösung so lange umkrystallisirt werden, bis ihr Schmelzpunkt dadurch nicht mehr erhöht wird. Zuweilen wird man hiebei, namentlich anfänglich, eine Erniedrigung des Schmelzpunkts beobachten. In diesem Falle kann man ziemlich sicher sein, durch Umkrystallisiren nicht zu einer reinen Substanz zu gelangen, weil derselbe nur dann eintreten kann, wenn eine kleinere Menge einer schwerer in Alkohol löslichen fetten Säure mit einer wesentlich grössern einer leichter darin löslichen gemischt ist. Mehre dieser Portionen werden aber beim Umkrystallisiren sofort ihren Schmelzpunkt bedeutend erhöhen, und diese werden dann endlich auch meistens zu reinen Substanzen führen, die sowohl durch Umkrystallisiren, als durch die oben beschriebene Methode der partiellen Fällung nicht mehr ferner in Säureportionen von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegt werden können.

Wenn dies indessen nicht der Fall sein sollte, so erhält man bei dieser Untersuchung doch nebenher Anhaltspunkte, welche die Zusammensetzung der untersuchten fetten Säure, wenn nicht feststellen, doch andeuten. Diese basiren sich auf das eigenthümliche Verhalten der Gemische fetter Säuren, namentlich in Bezug auf ihren Schmelzpunkt.

Schon Gottlieb hatte beobachtet, dass, wenn man die sogenannte Margarinsäure, deren Schmelzpunkt bei 60° C. liegen sollte, mit etwas Stearinsäure (Schmelzpunkt um 70° C.) mischt, der Schmelzpunkt der Mischung sich weit unter 60° C. erniedrigt, und bei allmählichem Zusatz von Stearinsäure endlich auf ein Minimum kommt, von dem aus er allmählich wieder steigt. Dabei beobachtete er, dass die Art der Erstarrung der geschmolzenen Mischungen wesentlich von der der reinen Säure abweicht.

Diese Beobachtung von Gottlieb ist von mir bedeutend ausgedehnt worden. Zunächst wies ich nach, dass die Säure, welche man bisher Margarinsäure genannt hatte, deren Schmelzpunkt bei 60° C. liegen und die die Eigenschaft besitzen sollte, beim Erstarren auf der Oberfläche Nadelform anzunehmen, selbst ein solches Gemisch von

zwei Säuren sei, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der der Mischung, nämlich von Stearinsäure (Schmelzpunkt $69,2^{\circ}$ C.) und Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62° C.). Dies wies ich dadurch nach, dass ich zeigte, theils dass ein Gemisch von etwa 9 Theilen Palmitinsäure mit 1 Theile Stearinsäure alle Eigenschaften der vermeintlichen Margarinsäure, namentlich ihren Schmelzpunkt und ihre Art zu erstarren annimmt, theils, dass es mir gelang, aus Margarinsäure, die mir zu dem Zwecke von meinem Freunde Bromeis übergeben wurde und die er selbst bei Gelegenheit seiner Untersuchung der Butter gewonnen, reine Stearinsäure und Palmitinsäure abzuschneiden.

Die für Margarinsäure erklärte Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure besitzt viel grössere Krystallisationsfähigkeit, als jede der reinen Säuren für sich. Während diese unregelmässige Erhöhungen beim Erstarren bilden, auf denen bei reflectirtem Licht nur kleine Lichtpunkte über die ganze Oberfläche zerstreut wahrgenommen werden können (eine Form des Erstarrens, die ich mit schuppig krystallinisch zu bezeichnen pflege), bildet jene Mischung auf der Oberfläche beim Erstarren lange Nadeln, die oft die Länge mehrer Linien erreichen.

Die grössere Krystallisationsfähigkeit dieses Gemischs schreibe ich dem Umstande zu, dass dasselbe als ein Gemisch des bei der niedrigsten Temperatur schmelzenden Gemisches mit Palmitinsäure betrachtet werden könne, und dass diese bei 60° C. aus jenem, das noch bei 54° C. flüssig bleibt, wie aus einem Lösungsmittel regelmässiger anzuschliessen Gelegenheit findet, als in dem Falle, wenn die ganze Masse der fetten Säure, sei sie eine reine Substanz oder ein Gemisch, bei derselben Temperatur fest wird. In der That sieht man, dass die nadelförmigen Krystalle zuerst anschliessen, und später erst die dazwischen liegende weniger krystallinisch erscheinende Masse fest wird. —

Dies musste zu der Vermuthung führen, dass, wenn umgekehrt die Stearinsäure in dem Gemisch bis zu einem gewissen Grade vorwaltet, ebenfalls eine vollkommenerere

Krystallisation erfolgen müsse. Bei der Untersuchung des Menschenfetts hatte ich eine auf ihrer Oberfläche in breiten, blättrigen Krystallen erstarrende Säure beobachtet, die ich für eine reine Säure hielt, und Anthropinsäure nannte. Diese bei etwas über 56° C. schmelzende Säure ist nichts anderes, als eben die Mischung des niedrigst schmelzenden Gemischs von Palmitinsäure und Stearinsäure mit etwas überschüssiger Stearinsäure, aus welcher diese beim Erkalten herauskrystallisirt, bevor jenes Gemisch, das als Lösungsmittel dient, fest wird. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man 4 Theile reiner Stearinsäure mit 5 Theilen reiner Palmitinsäure vermischt. Die dabei entstehende Mischung wird etwa bei $56,5^{\circ}$ C. schmelzen und beim Erkalten auf der Oberfläche deutliche Blätter bilden.

Wenn man daher Stearinsäure allmählich mit immer grössern Antheilen Palmitinsäure vermischt, so nimmt ihr Schmelzpunkt allmählig immer mehr ab und sinkt selbst weit unter den der Palmitinsäure. In demselben Maasse wird die Säure anfangs immer unkrystallinischer, bis sie bei einem Schmelzpunkt von $56-57^{\circ}$ C. schön blättrig krystallinisch erstarrt. Bei fernerem Zusatz von Palmitinsäure sinkt der Schmelzpunkt weiter, indem die Mischung wieder unkrystallinisch wird, bis er endlich auf etwa 55° C. gesunken ist. Von nun an steigt der Schmelzpunkt bei fernerem Zusatz von Palmitinsäure wieder, ohne dass anfänglich die Krystallisationsfähigkeit der Mischung grösser würde. Erst wenn der Schmelzpunkt dadurch gegen 58° C. gestiegen ist, beginnt die nadelförmige Absonderung der Palmitinsäure, die bei einem Schmelzpunkt von 60° C. ihre höchste Vollkommenheit erreicht hat, worauf sie bei noch fernerem Zusatz von Palmitinsäure wieder schwächer wird, und so allmählich in die Erstarrungsform der reinen Palmitinsäure übergeht.

Man kann den Einfluss der Zusammensetzung der Mischungen der Stearinsäure und Palmitinsäure durch eine Curve ausdrücken. Verlegt man den Anfangspunkt derselben von der leichter schmelzenden Palmitinsäure ausgehend in die Abscisse, so sinkt die Curve, wenn man auf

die Ordinate die Schmelzpunkte aufrägt, zuerst unter die Abscisse herab, wendet sich dann wieder nach oben, schneidet die Abscisse und steigt allmählich über dieselbe hinaus. Auf beiden Seiten des tiefsten Punktes der Curve finden sich Mischungen, welche beim Erstarren schön krystallisiren.

Dieses Gesetz, welches ich zuerst für die Mischungen der Stearinsäure und Palmitinsäure festgestellt habe, gilt eben so gut für Mischungen von Palmitinsäure und Myristinsäure, und für Mischungen von Myristinsäure und Laurostearinsäure. Nur sind die Schmelzpunkte analoger Mischungen um so niedriger, je niedriger die Schmelzpunkte der die Mischung constituirenden Säuren sind. Je zwei dieser Säuren bilden, in einem gewissen Verhältniss vermischt, eine nadelig erstarrende, und in einem gewissen andern eine blätterig krystallisirende Mischung, jene der vermeintlichen Margarinsäure, diese der vermeintlichen Anthropinsäure analog. Das Gewichtsverhältniss der leichter und der schwerer schmelzbaren Säure in der Margarinsäure und den ihr analog erstarrenden Gemischen ist ein und dasselbe, nämlich etwa 9 : 1. Dasselbe gilt für die Anthropinsäure und die ihr ähnlich erstarrenden Gemische. Das Gewichtsverhältniss ist hier 5 : 4.

Man sieht hieraus, dass wenn Mischungen fetter Säuren in Folge der Anwendung der partiellen Fällung und der wiederholten Umkrystallisation aus der alkoholischen Lösung so weit gesondert sind, dass man nur zwei dieser wichtigsten der festen fetten Säuren in der Mischung zu haben annehmen darf, man bei Berücksichtigung des Schmelzpunkts und der Art des Erstarrens der Mischung, so wie der Veränderung dieser beiden Verhältnisse durch ferneres Umkrystallisiren mit ziemlicher Sicherheit auf die Natur der die Mischung constituirenden Säuren schliessen kann. Freilich ist hiebei vorausgesetzt, dass ausser diesen vier Säuren keine andere in der Mischung enthalten sein könne. Allein ausser diesen vier Säuren ist keine, deren Schmelzpunkt in die Grenze der hier in Betracht kommenden Schmelzpunkte (zwischen 69,2° C. und 35,1° C.) fällt, be-

kannt, von der nachgewiesen wäre, dass sie eine chemisch reine Substanz sei. Wenn ich daher auch zugebe, dass durch diese Verhältnisse die Zusammensetzung von Mischungen fetter Säuren nicht entschieden dargethan werde, so werden dadurch doch sehr wichtige Anhaltspunkte gegeben, die zusammengehalten mit anderen, bei derselben Untersuchung gefunden, dennoch zur Ueberzeugung führen können.

Um einen Ueberblick über die Zusammensetzung der verschiedenen Mischungen der oben genannten vier Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt zu geben, habe ich folgende Tabelle entworfen, in die dieselben nach abnehmenden Schmelzpunkten geordnet, in die aber nur die von mir selbst bestimmten Schmelzpunkte bekannter Mischungen jener Säuren aufgenommen sind. Man kann also, wenn man den Schmelzpunkt eines Säuregemischs bestimmt hat, leicht in der Tabelle finden, welche Mischungen einen nahe gleichen Schmelzpunkt besitzen, und da zugleich in der Tabelle angegeben ist, in welcher Form die Gemische von ähnlichen Schmelzpunkten erstarren, so lässt sich leicht finden, welches derselben am wahrscheinlichsten den erhaltenen Säuregemischen entsprechend zusammengesetzt ist.

Schmelzpunkt.	Zusammensetzung der Mischung.	Art zu erstarren.
69,20 C.	Stearinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
67,2	90 Th. Stearinsäure und 10 Th. Palmitinsäure	do.
67,1	90 " " 10 " Myristinsäure	do.
67,0	90 " " 10 " Laurinsäure	do.
65,3	80 " " 20 " Palmitinsäure	fein nadelig krystallinisch
65,0	80 " " 20 " Myristinsäure	schuppig krystallinisch
64,7	80 " " 20 " Laurinsäure	do.
62,9	70 " " 30 " Palmitinsäure	fein nadelig krystallinisch
62,8	70 " " 30 " Myristinsäure	merklich schuppig krystallinisch
62,0	70 " " 30 " Laurinsäure	nicht sehr deutlich schuppig krystallinisch
62,0	Palmitinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
60,3	60 Th. Stearinsäure und 40 Th. Myristinsäure	unkrystallinisch, hockerig
60,1	90 " Palmitinsäure 10 " Stearinsäure	schön grossnadelig krystallinisch
60,1	90 " " 10 " Myristinsäure	schuppig krystallinisch
59,8	60 " Stearinsäure " 40 " Laurinsäure	beginnende schuppige Krystallisation
59,8	90 " Palmitinsäure " 10 " Laurinsäure	deutlich schuppig krystallinisch
59,0	60 " Stearinsäure " 40 " Myristinsäure	körnig krystallinisch
59,0	80 " Palmitinsäure " 20 " Myristinsäure	Uebergang von schuppiger in fein nadelige Krystallisation
57,5	20 " Stearinsäure 80 " Palmitinsäure	sehr undeutlich nadelig
57,4	80 " Palmitinsäure 20 " Laurinsäure	nicht ganz deutlich schuppig krystallinisch
56,6	50 " Stearinsäure 50 " Palmitinsäure	grosßblättrig krystallinisch
56,3	40 " " 60 " "	do.

Schmelzpunkt.	Zusammensetzung der Mischung.	Art zu erstarren.
55,8° C.	50 Th. Stearinsäure und 50 Th. Laurinsäure	fast unkrystallinisch, schwach körnig
55,6	35 " " " 65 " Palmitinsäure	unkrystallinisch, wellig, glänzend
55,2	" " " " 70 Th. Palmitinsäure	do. do.
55,1	30 Th. " " " 70 Th. Palmitinsäure	unkrystallinisch, wellig, glanzlos
54,9	70 " Palmitinsäure " 30 " Myristinsäure	äußerst fein nadelig
54,5	50 " Stearinsäure " 50 " " "	unkrystallinisch, opak
54,5	70 " Palmitinsäure " 30 " Laurinsäure	ziemlich deutlich schuppig krystallinisch
53,8	Myristinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
51,8	10 Th. Palmitinsäure und 90 Th. Myristinsäure	in langen Nadeln krystallisirt
51,8	90 " Myristinsäure " 10 " Laurinsäure	schuppig krystallinisch
51,7	10 " Stearinsäure " 90 " Myristinsäure	unkrystallinisch, opak
51,5	60 " Palmitinsäure " 40 " " "	unkrystallinisch, höckerig
51,2	60 " " " 40 " Laurinsäure	körnig, undeutlich schuppig krystallinisch
50,8	40 " Stearinsäure " 60 " " "	unkrystallinisch, warzig
50,4	40 " " " 60 " Myristinsäure	schön grossblättrig krystallinisch
49,6	80 " Myristinsäure " 20 " Laurinsäure	krystallinisch, doch weder deutlich schuppig, noch deutlich nadelig
49,5	20 " Palmitinsäure " 80 " Myristinsäure	unkrystallinisch
48,2	30 " Stearinsäure " 70 " " "	blättrig krystallinisch
47,8	50 " Palmitinsäure " 50 " " "	grossblättrig krystallinisch
47,8	20 " Stearinsäure " 80 " " "	undeutlich krystallinisch
47,0	40 " Palmitinsäure " 60 " " "	undeutlich blättrig
47,0	50 " " " 50 " Laurinsäure	fast ganz unkrystallinisch

Schmelz- punktl.	Zusammensetzung der Mischung.	Art zu erstarren.
46,7° C.	70 Th. Myristinsäure und 30 Th. Laurinsäure	krystallinisch, doch weder deutlich schuppig, noch deutlich nadelig unkrystallinisch, opak do. do.
46,5 46,2	35 „ Palmitinsäure „ 65 „ Myristinsäure 30 „ „ „ 70 „ „	
43,6	Laurinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
43,4	30 Th. Stearinsäure und 70 Th. Laurinsäure	kleine glänzende körnige Krystalle
43,0	60 „ Myristinsäure „ 40 „ „	unkrystallinisch, einige glänzende Stellen bilden sich auf der Oberfläche
41,5	10 „ Stearinsäure „ 90 „ „	unkrystallinisch
41,5	10 „ Palmitinsäure „ 90 „ „	do.
41,3	10 „ Myristinsäure „ 90 „ „	nadelig krystallinisch
40,1	40 „ Palmitinsäure „ 60 „ „	schön grossblättrig, krystallinisch
38,5	20 „ Myristinsäure „ 80 „ „	unkrystallinisch, warzenförmig
38,5	20 „ Stearinsäure „ 80 „ „	unkrystallinisch, wellig
38,3	30 „ Palmitinsäure „ 70 „ „	kleinblättrig, krystallinisch
37,4	50 „ Myristinsäure „ 50 „ „	grossblättrig, krystallinisch
37,1	20 „ Palmitinsäure „ 80 „ „	undentlich, fein krystallinisch
36,7	40 „ Myristinsäure „ 60 „ „	unkrystallinisch, einige glänzende Stellen werden sichtbar
35,1	30 „ „ „ 70 „ „	unkrystallinisch, wellig

Hat man nun ein Säuregemisch durch partielle Fällung und durch Umkrystallisation aus Alkohol so weit gereinigt, dass man sicher sein kann, in demselben nicht mehr als zwei der fetten Säuren zu haben, so bestimmt man den Schmelzpunkt desselben und beobachtet die Erstarrungsform. Darauf sieht man in der Tabelle nach, welches Säuregemisch dem untersuchten in beiden Punkten am nächsten kommt. Nun krystallisirt man noch mehrmals um, indem man jedesmal von Neuem den Schmelzpunkt und die Erstarrungsform beobachtet. Jedesmal sieht man von Neuem in der Tabelle nach, ob Mischungen der Säuren, die man nach dem ersten Versuche in der untersuchten Substanz vermuthet, Mischungen liefern können von dem Schmelzpunkt und der Erstarrungsform, die man beobachtet hat. Ist dies der Fall, und zeigt sich dabei, dass die Veränderungen, die durch das Umkrystallisiren in dem Gemisch hervorgebracht werden, dem Umstande entsprechen, dass, wenn nicht die schwerer schmelzende Säure, die damit auch stets die schwerer in Alkohol lösliche ist, in nur äusserst geringer Menge vorhanden ist, der Gehalt des Gemischs an dieser zunimmt, der Gehalt desselben an der leichter schmelzbaren aber nur dann, wenn sie sehr stark vorwaltet, so kann man mit ziemlicher Gewissheit schliessen, dass das untersuchte Säuregemisch eben aus jenen zwei Säuren bestehe.

In die vorstehende Tabelle sind nicht bloss Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure, von Palmitinsäure und Myristinsäure, von Myristinsäure und Laurinsäure aufgenommen worden, sondern auch von Stearinsäure und Myristinsäure, Stearinsäure und Laurinsäure, Palmitinsäure und Laurinsäure. Denn auch für diese Gemische gilt das Gesetz, dass wenn man zu der leichter schmelzbaren dieser Säuren etwas der schwerer schmelzbaren hinzusetzt, der Schmelzpunkt der Mischung unter den der Ersteren sinkt. Allein die Curve, die das Verhältniss der Mischung und des Schmelzpunktes dieser Gemische ausdrückt, erreicht bei einem nur so geringen Gehalt an der schwerer schmelzbaren Säure ihren tiefsten Punkt, je weiter die Schmelz-

punkte der beiden Säuren, die die Mischung bilden, aus einander liegen.

Die Frage, ob die Mischung zweier Säuren, welche den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, als eine chemische Verbindung betrachtet werden darf, muss entschieden verneinend beantwortet werden, denn in diesem Falle müsste gerade dieses Gemisch sich durch eine bestimmte Gestaltung beim Erstarren auszeichnen, was nicht der Fall ist, da gerade dies Gemisch vollkommen unkrystallinisch erscheint. Die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile in diesem Gemisch müssten ferner einfache sein, was ebenfalls nicht zutrifft. Ja man müsste endlich, wenn man von diesem Gesichtspunkte ausginge, selbst die Existenz chemischer Verbindungen *dreier* Hydrate von fetten Säuren annehmen. Denn wenn man zu einem Gemisch von zwei fetten Säuren, welches den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, noch etwas einer Säure hinzusetzt, die in chemisch reinem Zustande einer höhern Temperatur zum Schmelzen bedarf, als jede einzelne der das Gemisch constituirenden Säuren im reinen Zustande, so sinkt der Schmelzpunkt nochmals.

Setzt man zu 20 Theilen eines Gemischs von Myristinsäure und Palmitinsäure, dessen Schmelzpunkt bei 46,2° C. liegt,

	Art d. Erstarrens
1 Th. Stearinsäure, so ist der Schmelzp. 45,2° C.	unkrystallin.
2 " " " " " "	44,5 do.
3 " " " " " "	44,0 do.
4 " " " " " "	43,8 do.
5 " " " " " "	44,6 do.
6 " " " " " "	45,4 do.
7 " " " " " "	46,0 do.
8 " " " " " "	46,5 do.

Setzt man zu 20 Theilen eines bei 35,1° C. schmelzenden Gemischs von Myristinsäure und Laurinsäure

		Art. d. Erstarrens.
1 Th. Palmitins., so ist der Schmelzp.	33,9 ^o C.	unkrystallin.
2 " " " " " "	33,1	do.
3 " " " " " "	32,2	do.
4 " " " " " "	32,7	do.
5 " " " " " "	33,7	do.
6 " " " " " "	34,6	do.
7 " " " " " "	35,3	do.
8 " " " " " "	36,0	do.
9 " " " " " "	37,3	undeutl. feinnadelig.
10 " " " " " "	38,8	feinnadelig.

Es ist demnach zweifellos, dass nicht in der Bildung chemischer Verbindungen, sondern in dem physikalischen Verhalten der Atome allein der Grund für die beobachteten Erscheinungen gesucht werden muss. Die fetten Säuren verhalten sich ähnlich wie die Metalle, deren Mischungen zu je zweien ebenfalls meistens einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als jedes einzelne der die Mischungen constituirenden Metalle im reinen Zustande. Und wird zu solchen leichter schmelzbaren Mischungen noch ein drittes wenn auch schwerer schmelzendes, Metall hinzugethan, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt häufig von Neuem um ein Bedeutendes. Ich erinnere hier nur an das Rose'sche, Newton'sche, Lichtenberg'sche Metallgemisch, die aus Blei, Zinn und Wismuth bestehend, im kochenden Wasser schmelzen.

Mit Hülfe der Methode der partiellen Fällung habe ich nun eine Reihe namentlich thierischer Fette Untersuchungen unterworfen, durch welche ich die Zusammensetzung derselben ermittelt habe. Die Resultate dieser Arbeiten, die aber auf ihre Zusammensetzung Bezug haben, sollen in Folgendem kurz zusammengestellt werden.

Das Fett des Menschen enthält nur solche Fette, die bei ihrer Verseifung als indifferenten Körper das in Wasser lösliche Glycerin liefern. Die dabei gebildeten fetten Säuren sind Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure. Das unverseifte Fett des Menschen besteht daher aus Stearin, Palmitin und Olein, und zwar tritt ersteres Fett gegen

das Palmitin sehr wesentlich zurück, wogegen das Olein in reichlicher Menge zugegen ist.

Das *Hammelfett* enthält ebenfalls nur Glycerinfette, und zwar dieselben, wie das Menschenfett, nämlich Stearin, Palmitin und Olein. Allein die Quantitätsverhältnisse sind hier umgekehrt. Das Stearin waltet nämlich gegen das Palmitin wesentlich vor, und auch die Menge des Oleins ist merklich geringer, als in dem Menschenfett.

Das *Rindstalg* enthält ebenfalls dieselben Glycerinfette, wie die beiden zuerst genannten. Das Mengenverhältniss des Stearins und Palmitins in diesem Fett steht in der Mitte zwischen dem im Menschen- und im Hammelfett. Die Menge des Oleins in diesem Fett scheint etwa ebenso gross zu sein, wie im Hammelfett.

Die *Kuhbutter* ist ein complicirtes zusammengesetztes Fett, wie schon aus den Untersuchungen von Chevreul und Lerch hervorgeht. Die indifferente Substanz indessen, welche bei der Verseifung derselben abgeschieden wird, ist dieselbe, wie bei den vorhergehenden Fetten, nämlich das in Wasser auflösliche Glycerin. Nach den Untersuchungen von Lerch sind darin vier Fette enthalten, welche bei ihrer Verseifung zur Bildung flüchtiger Säuren der Fettsäurereihe Anlass geben. Diese sind Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Die denselben entsprechenden Fette sind Butyrin, Capronin, Caprylin und Caprin. Meine Untersuchung der festen fetten Säuren, die aus der Butter durch Verseifung entstehen, hat ergeben, dass sie ebenfalls der Zahl nach vier sind, nämlich Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, endlich eine vierte, die ich Butinsäure genannt habe, die ich jedoch, wegen ihrer geringen Menge in den Verseifungsprodukten der Butter, nicht rein habe darstellen können, von der ich jedoch nachgewiesen habe, dass ihr Schmelzpunkt höher liegt, als der der Stearinsäure, und dass die Kohlenstoffatomenzahl in einem Atom derselben 38 übersteigt. Ich halte es für höchst wahrscheinlich, dass sie der Formel $C_{40}H_{39}O_3 + HO$ gemäss zusammengesetzt, daher identisch ist mit der Säure, welche später Gössmann*) aus dem

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

Fett der Erdnuss (*Arachis hypogaea*) dargestellt und Arachinsäure genannt hat. Endlich die Oelsäure aus der Butter ist nicht, wie dies Bromeis*) behauptet hatte, eine eigenthümliche Säure, sondern im Wesentlichen dieselbe, wie die der zuerst genannten Fette. Demnach besteht die Butter aus neun Glycerinfetten: Butyrin, Capronin, Caprylin, Caprin, Myristin, Palmitin, Stearin, Butin und Olein.

Endlich der *Wallrath* weicht wesentlich in seiner Zusammensetzung von der der andern bisher erwähnten thierischen Fette dadurch ab, dass er bei seiner Verseifung durch kaustische Alkalien nicht zur Bildung von Glycerin Anlass giebt, sondern statt dessen einen festen, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslichen Körper abscheidet, der schon von Chevreul entdeckt und Aethyl genannt worden ist. Die dabei mit dem Alkali sich verbindende fette Säure ist von Smith Aethylsäure, später Cetinsäure genannt worden. Durch die oben beschriebene Methode der partiellen Fällung habe ich jedoch dargethan, dass diese Säure ein Gemisch von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure ist, welche also mit Aethyl verbunden vier Verbindungen bilden müssen. Allein meine Untersuchungen des Aethyls, welches man bis dahin für eine chemisch reine Substanz gehalten hatte, haben gelehrt, dass dieselbe ebenfalls noch ein Gemisch mehrerer, sämmtlich zu der Reihe der Alkohole gehörender Stoffe ist.

Ich kann nicht umhin, die Methode hier kurz zu berühren, die ich angewendet habe, um die Richtigkeit dieser Behauptung zu beweisen. Dass es nicht gelingt, die verschiedenen Körper, die in dem Aethyl enthalten sind, durch blosses Umkrystallisiren zu scheiden, war vorauszusehen, jedenfalls würde dadurch nur eine derselben, nämlich die schwerst lösliche, rein gewonnen werden können. Der Umstand jedoch, dass es mir gelang, durch blosses sehr häufiges Umkrystallisiren aus dem rohen Aethyl einen Körper darzustellen, der alle Eigenschaften des Aethyls besass, aber erst bei circa 55° C. schmolz, während das

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

reine Aethyl ($C_{32}H_{33}O + HO$) bei $49,5^{\circ}$ C. schmelzen soll, beweist, dass darin noch eine andere Substanz enthalten ist. Auch den verschiedenen Verwandtschaftsgrad zu anderen Körpern zu dieser Scheidung zu benutzen, konnte nicht gelingen, da die Indifferenz des Aethyls bekannt ist. Deshalb benutzte ich den Umstand, dass unter dem Einfluss der Hydrate starker Basen bei höherer Temperatur die Körper, welche dem Alkohol analog zusammengesetzt sind, wie dieser selbst in diejenige Säure der Fettsäurereihe übergeführt werden, welche in einem Aequivalent eben so viel Kohlenstoffatome enthält, wie sich in einem Aequivalent der dem Versuche unterworfenen Alkoholart vorfindet. War das Aethyl, wie obige Formel will, zusammengesetzt, so müsste es bei seiner Zersetzung durch Kali-Kalk in der Hitze in Palmitinsäure oder eine ihr gleich zusammengesetzte Säure übergehen. Nach Dumas und Stass*) bildet sich allerdings hiebei eine zwar wie die Palmitinsäure zusammengesetzte, allein im Schmelzpunkt und in ihren Eigenschaften verschiedene Säure, die von Smith für identisch mit der Säure erklärt wurde, die bei der Verseifung des Wallraths von dem Aethyl abgeschieden wird. Diese ist aber, wie schon erwähnt, ein Gemisch von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure. Die Vermuthung lag nahe, dass auch jene nach der Methode von Dumas und Stass erzeugte Säure ein gleiches Gemisch sein möchte, und in diesem Fall musste das Aethyl ebenfalls ein Gemisch, und zwar ebenfalls von denjenigen vier Alkoholarten sein, deren Kohlenstoffatomenzahl in einem Aequivalent dem jener Säuren gleich kommt.

Man könnte gegen diese Art zu schliessen, einwenden, dass die Zersetzung des Aethyls durch Kalikalk nicht bei der Bildung der entsprechenden Säure stehen bleiben, sondern der Ueberschuss von Kalikalk die weitere Zersetzung der Säure $C_nH_nO_4$ in $C_{n-4}H_{n-4}O_4$ unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von kohlensaurem Salz veranlassen möchte.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 139.

Ich habe mich jedoch durch einen directen Versuch überzeugt, dass das Kalisalz einer fetten Säure unter dem Einfluss einer Mischung von Kali- und Kalkhydrat bei 27° C. nicht weiter zersetzt wird, dass namentlich keine fernere Wasserstoffgasentwicklung eintritt.

Da sich nun fand, dass das rohe Aethyl, als es unter dem Einfluss von Kalikalk zersetzt wurde, unter Wasserstoffentwicklung in der That in ein Gemisch von jenen vier Säuren übergeführt wurde, die nach der oben von mir beschriebenen Methode der partiellen Fällung abzuschcheiden gelang, so folgt daraus, dass jenen vier Säuren, denen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Formeln $C_{36}H_{36}O_4$ (Stearinsäure), $C_{32}H_{32}O_4$ (Palmitinsäure), $C_{28}H_{28}O_4$ (Myristinsäure) und $C_{24}H_{24}O_4$ (Laurinsäure) zukommen, entsprechende Alkoholarten in dem Aethyl enthalten sind. Zwar macht der Herausgeber des *Journ. de Pharm. et de Chim.* (T. 27, p. 238) in einer Anmerkung die Bemerkung, der Schluss, den ich hier ziehe, sei falsch, weil man die organischen Substanzen nicht betrachten dürfe als aus ihren Zersetzungsprodukten zusammengesetzt. Herr Niklès irrt jedoch, wenn er meint, dass ich dies thue. Daher trifft mich dieser Vorwurf nicht. Da jedoch aus andern oben erwähnten Umständen die Gemischtheit des Aethyls klar hervorgeht, die Elementaranalyse desselben aber beweist, dass es nur aus Alkoholarten bestehen kann, diese aber unter dem Einfluss von Kalikalk in die gleich viel Atomen Kohlenstoff enthaltenden fetten Säuren übergehen, welche ihrerseits unter dem Einfluss überschüssigen Alkalis bei der angewendeten Temperatur nicht weiter zersetzbar sind, so dürfte doch wohl der Schluss nach den Resultaten meiner Versuche gerechtfertigt sein, dass das Aethyl ein Gemisch von vier Gliedern der Alkoholreihe ist. Ich bezeichne diese vier Körper mit dem Namen Stethyl ($C_{36}H_{36}O_2$, der Stearinsäure entsprechend), Aethyl ($C_{32}H_{32}O_2$, der Palmitinsäure entsprechend), Methal ($C_{28}H_{28}O_2$, der Myristinsäure entsprechend) und Lethyl ($C_{24}H_{24}O_2$, der Laurinsäure entsprechend). Diese vier Stoffe können als Oxyhydrate der Radikale Stethylal ($C_{36}H_{37}$), Aethylal ($C_{32}H_{33}$), Methalal ($C_{28}H_{29}$), Lethylal ($C_{24}H_{25}$) betrachtet werden, wie man den

Alkohol als das Oxydhydrat des Aethyls (C_4H_8) anzusehen pflegt. Hiernach sind im Wallrath die Verbindungen von vier fetten Säuren mit den vier ihnen entsprechenden Aetherarten enthalten. Es können daher 16 verschiedene Substanzen darin vorkommen. Zu entscheiden, welche von diesen 16 Verbindungen wirklich darin enthalten sind, möchte unmöglich sein.

Ausser diesen Stoffen sind im Wallrath noch einige andere in kleiner Menge enthalten, welche jedoch nur aus der öligen Substanz herzukommen scheinen, aus der sich der Wallrath beim Erkalten des Thrans der Physterarten absetzt, von der er gewiss nicht vollkommen abgeschieden wird, bevor er in den Handel kommt. Dafür spricht namentlich der Umstand, dass unter ihnen auch Glycerin und Oelsäure in kleiner Menge auftreten, die dem eigentlichen Wallrath entschieden nicht angehören. Ich will daher diese Stoffe hier übergehen, zumal da ich sie, weil sie nur in geringer Menge gewonnen wurden, keiner genügend gründlichen Untersuchung unterwerfen konnte.

Ich komme nun dazu, die Darstellungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung derjenigen Säuren anzugeben, welche im reinen Zustande zu gewinnen mir gelungen ist. Zwar ist schon in der oben beschriebenen Scheidungs- methode der fetten Säuren eine Methode der Darstellung der vier hier zur Sprache kommenden Säuren gegeben. Allein es kommt hier darauf an, solche Methoden anzugeben, welche, so weit meine Erfahrungen reichen, am leichtesten und schnellsten zur Gewinnung jeder einzelnen derselben im reinen Zustande führen, und dazu ist die oben beschriebene Methode nicht gerade die geeignetste.

S t e a r i n s ä u r e .

Die Stearinsäure erhält man am leichtesten aus dem Hammelfett rein. Man hat es nur nach bekannter Methode durch etwa den dritten bis vierten Theil seines Gewichts an kaustischem Kali zu verseifen, die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zu zersetzen und die gewonnene, mit Wasser gewaschene Säure zuerst durch Lösen in wenig

heissem Alkohol und Erkaltenlassen umzukrystallisiren, worauf man das Festgewordene von dem Flüssigen durch eine starke Presse sondert. Dieses Umkrystallisiren muss so oft mit im Verhältniss zur rückständigen Säuremenge immer grösseren Mengen Alkohols wiederholt werden, bis der Schmelzpunkt der Säure bei $69,1^{\circ}$ C. bis $69,2^{\circ}$ C. liegt. Da jedoch eine selbst nur geringe Differenz im Schmelzpunkt schon eine merkliche Verunreinigung der Säure mit sich bringen würde, so ist es wichtig, zur Bestimmung desselben ein jedesmal zuvor in kochendes Wasser getauchtes, sehr genaues Thermometer anzuwenden, um, wenn durch die Zeit eine Veränderung in der Lage des Eispunkts und des Kochpunkts eingetreten sein sollte, diese wieder mit der Scala in Uebereinstimmung zu bringen. Auch muss die Bestimmung desselben nach keiner andern Methode geschehen, als nach der, welche ich selbst benutzt habe, weil sonst eine Uebereinstimmung mit meinen Resultaten schwerlich erzielt werden würde, und man daher nach dem Schmelzpunkt eine Säure für rein halten würde, die es keineswegs ist.

Die von mir zu Schmelzpunktsbestimmungen der fetten Säuren benutzte Methode ist folgende. Man macht die Säure im Wasserbade flüssig und saugt schnell in ein sehr feines, möglichst dünnwandiges Capillarrohr, das man durch schnelles Ausziehen eines schon dünnwandigen Gasleitungsrohrs erhält, etwas davon ein. Dieses Capillarrohr hängt man nun an einem Thermometer so auf, dass es die Kugel desselben unmittelbar berührt, und taucht diese nun in ein mit Wasser gefülltes Becherglas. Man erhitzt nun das Wasser sehr langsam und allmählich, und beobachtet den Moment, wo die im Rohr enthaltene fette Säure grade an der Stelle vollkommen durchsichtig, d. h. flüssig wird, wo es die Thermometerkugel berührt. In diesem Moment liest man die Temperatur des Thermometers ab und hat dadurch den Schmelzpunkt der fetten Säure gefunden.

Die reine Stearinsäure schmilzt also bei $69,1$ bis $69,2^{\circ}$ C. und ist bei dieser Temperatur eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Sie erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, festen Masse, deren Oberfläche unregelmässige Erhöhungen

zeigt und im reflectirten Licht glänzend erscheint, ohne jedoch deutliche krystallinische Formen darzubieten. Sie scheint aus lauter kleinen Schüppchen zu bestehen. Auf dem frischen Bruch erscheint die erstarrte Säure blättrig krystallinisch. Sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Aether und heissem Alkohol, welcher sie in allen Verhältnissen aufnimmt, wogegen sie in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist, weshalb sie auch aus einer heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten zum allergrössten Theil herauskrystallisirt. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in ziemlich grossen blättrigen Krystallen. Die alkoholische Lösung der Säure reagirt deutlich sauer. Die Stearinsäure ist brennbar und brennt ähnlich wie Wachs.

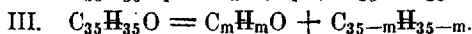
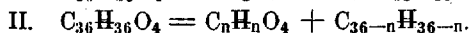
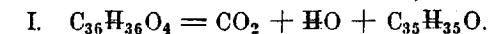
Erhitzt man die Stearinsäure in einer Retorte bis zum Kochen, so soll sie nach Redtenbacher*) in Margarinsäure, Margaron, Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff zerfallen. Meine Versuche haben gelehrt, dass diese Angabe unrichtig ist, dass vielmehr der grösste Theil der Stearinsäure unverändert destillirt, ein anderer aber in Kohlensäure, Wasser und Stearon, ein dritter in Säuren der Fettsäurereihe mit geringerem Kohlenstoffgehalt als die Stearinsäure, worunter namentlich Essigsäure und Buttersäure, aber auch mindestens eine feste fette Säure, und in Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_n zerlegt wird. Das Stearon geht aber selbst bei der Destillation weitere Zersetzungen ein, so dass sich andere Ketone (Körper von der Formel C_nH_nO [$n =$ ungrade Zahl], die durch Kohlensäureentziehung aus den wasserfreien Säuren der Fettsäurereihe entstehen) und Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_n bilden. Die Analyse des bei der trocknen Destillation der Stearinsäure erzeugten Stearons führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	82,98	82,98	83,00	35 C
Wasserstoff	13,96	13,85	13,84	35 H
Sauerstoff	3,06	3,17	3,16	1 O
	100,00	100,00	100,00	

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

Auf die Darstellungsmethode und die Eigenschaften dieses Körpers komme ich bald zurück.

Die Formeln, welche diese Zersetzungsweise der Stearinsäure und des Stearons ausdrücken, sind folgende:



Erhitzt man statt der reinen Stearinsäure stearinsäure Kalkerde in einer Retorte, so erhält man theils gasige Produkte, welche ein Gemisch von ölbildendem Gas und Grubengas sind, von denen Letzteres unter Kohlenabscheidung aus Ersterem entsteht, und in der Retorte bleibt kohlen-säure Kalkerde. Das feste Destillat besteht wesentlich aus einem Gemisch mehrerer Ketone, in denen aber das Stearon wesentlich vorwaltet. Es kann durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Aether leicht rein erhalten werden.

Die Analyse desselben führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnct.	
Kohlenstoff	82,82	82,99	83,00	35 C
Wasserstoff	13,94	13,90	13,84	35 H
Sauerstoff	3,24	3,11	3,17	1 O
	100,00	100,00	100,00	

Die Analyse eines durch Brom aus dem Stearon entstandenen Produkts gab folgende Resultate:

	Gefunden.		Berechn.	
Kohlenstoff	63,03	63,26	63,26	35 C
Wasserstoff	10,35	10,24	10,24	34 H
Sauerstoff	2,24	2,41	2,41	1 O
Brom	24,38	24,09	24,09	1 Br
	100,00	100,00	100,00	

Hiernach wird die Formel des Stearons vollkommen bestätigt.

Nach Bromeis*) soll eine kleine Menge Stearinsäure, wenn sie nur eine halbe Stunde mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird, vollständig in reine Margarinsäure übergehen und Redtenbacher**) giebt an, dass dasselbe

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 89.

**) Ebend. Bd. XXXV, S. 65.

geschehe, wenn eine verdünnte Chromsäure in der Wärme darauf wirkt. Meine Versuche mit Salpetersäure lehren, dass durch dieselbe aus der Stearinsäure nicht Margarinsäure gebildet wird, sondern ein Gemisch von viel Stearinsäure mit geringen Mengen riechender, mit den Wasserdämpfen flüchtiger und in Alkohol sehr leicht löslicher Säuren, welches durch nur einmaliges, höchstens zweimaliges Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung in reine Stearinsäure übergeführt werden kann.

Was nun die Zusammensetzung der Stearinsäure anlangt, so hielt man sie längere Zeit für eine niedere Oxydationsstufe des Radikals der Margarinsäure und ertheilte ihr die Formel $C_{68}H_{66}O_5 + 2HO$. Sie galt also für eine zweibasische Säure. Meine Analysen sowohl der Säure als ihrer Salze führen jedoch zu der Formel $C_{36}H_{35}O_3 + HO$. Doch muss ich bevorworten, dass, wenn man sich die Mühe gegeben hätte, die von Redtenbacher*) gefundenen Zahlen mit Zugrundelegung des neuen Atomgewichts des Kohlenstoffs umzurechnen, man auch ohne meine Analysen zu derselben Formel gelangt wäre.

Die von mir gefundenen Zahlen sind folgende:

Aus Hammelfett.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	75,58	75,73	75,85	75,71	75,57	75,64
Wasserstoff	12,64	12,59	12,67	12,71	12,85	12,67
Sauerstoff	11,78	11,68	11,48	11,58	11,58	11,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Aus Men-		Aus		Aus Butter.		Berechn.
	schenfett.		Rindstalg.				
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	
Kohlenstoff	75,84	75,77	75,85	75,88	75,77	76,06	36 C
Wasserstoff	12,70	12,59	12,69	12,68	12,62	12,68	36 H
Sauerstoff	11,46	11,64	11,46	11,44	11,61	11,26	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Diese Formel der Stearinsäure wird durch die spätere Untersuchung der Salze derselben vollkommen bestätigt. Sie ist dieselbe, welche von Crowder**) der zuerst von

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, 46.

**) Philos. magaz. 1852. Vol. 4, p. 21.

Francis*) aus dem Fett der Kokkelskörner erhaltenen festen fetten Säure zugeschrieben wird. Beide Säuren sind identisch. Das Fett der Kokkelskörner enthält also Stearinsäure, eben so das Oel der *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, dessen Stamm durch Auspressen ein Oel liefert, woraus Hardwick**) eine besondere Säure, die er Bassinsäure nannte, abgeschieden haben wollte, die aber eben nichts anderes ist, als Stearinsäure.

Zur Darstellung der Salze der Stearinsäure, wie überhaupt der fetten Säuren im reinen Zustande, dient am besten die folgende, von mir angewendete Methode.

Ich ging dabei, wie dies auch schon Redtenbacher gethan hat, von dem Natronsalze aus, habe jedoch besondere Vorsichtsmassregeln angewendet, um dieses Salz vollkommen neutral zu erhalten.

Stearinsäures Natron.

Stearinsäure wird in heissem Alkohol aufgelöst. Man bringt zu dieser Lösung, während sie kocht, allmählich eine gleichfalls kochende Lösung von kohlen-saurem Natron in Wasser, bis dieses Salz im Ueberschuss vorhanden ist. Das kohlen-saure Natron muss gänzlich frei von schwefel-saurem Natron und Chlornatrium sein. Darauf wird die Lösung im Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne abgedampft. Den Rückstand zieht man mit kochendem absoluten Alkohol aus, der vorher rectificirt ist, damit man auf seine Reinheit mit Sicherheit bauen könne. Die Lösung filtrirt man mittelst eines Plantamour'schen Wasserbad-trichters von dem ungelösten kohlen-sauren Natron ab. Die in einer Schale gesammelte Flüssigkeit erstarrt bald zu einer durchscheinenden Gallerte. Sie wird durch Wärme wieder flüssig gemacht und nun etwa der achte Theil des angewendeten absoluten Alkohols an Wasser hinzugesetzt. Hierdurch bezweckt man, wenn etwa Spuren von kohlen-saurem Natron oder von Chlornatrium in der Flüssigkeit enthalten waren, die beim Erkalten der Lösung in abso-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 254.

**) Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. III, p. 231.

lutem Alkohol, das stearinsäure Natron verunreinigend, sich daraus wenigstens zum Theil abscheiden können, diese Salze gelöst zu erhalten, selbst wenn nun die Flüssigkeit sich abkühlt. Nach dem Erkalten erstarrt die klare Lösung wieder. Das fest gewordene stearinsäure Natron wird durch feine Leinwand geseiht und von der Flüssigkeit mit Hülfe einer Presse möglichst gesondert.

Dieses so gewonnene Natronsalz benutzte ich zu zwei Atomgewichtsbestimmungen. Es wurde bei 120—130° C. getrocknet analysirt, und ergab folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet.
1 At. Stearinsäure	89,94	89,91	89,87
1 „ Natron	10,06	10,09	10,13
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Aus diesem Natronsalze stellte ich zuerst stearinsäures Kupferoxyd, -Bleioxyd und -Silberoxyd dar, indem ich heisse, alkoholische Lösungen desselben mit einer wässrigen Lösung von chemisch reinem schwefelsauren Kupferoxyd, salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd versetzte, und die Niederschläge sorgfältig mit frisch destillirtem Wasser auswusch. Die getrockneten Niederschläge bildeten sämmtlich amorphe Pulver, von denen namentlich das Silber- und Kupfersalz sehr voluminös waren.

Stearinsäures Kupferoxyd.

Das stearinsäure Kupferoxyd ist ein hellblaues, voluminöses, amorphes Pulver, das bei höherer Temperatur zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, sich aber dabei leicht zersetzt. Es besteht aus:

	I.	II.	III.	IV.	Berechn.
Kohlenstoff	—	—	—	68,45	68,64 36 C
Wasserstoff	—	—	—	11,20	11,12 35 H
Sauerstoff	—	—	—	7,62	7,63 3 O
Kupferoxyd	12,44	12,51	12,65	12,73	12,61 1 Cu
				<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Stearinsäures Silberoxyd.

Das Silbersalz der Stearinsäure bildet frisch gefällt einen voluminösen, amorphen, weissen Niederschlag, der sich sehr gut, selbst im Tageslicht weiss erhält. Getrocknet bildet es ein voluminöses, lockeres, leicht zu kleinen Häufchen sich zusammenballendes Pulver.

Die Analysen dieser Verbindung führten zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	54,93	—	54,87	55,24	36 C
Wasserstoff	—	8,89	—	9,17	8,95	35 H
Sauerstoff	—	8,56	—	8,35	8,19	4 O
Silber	27,65	27,62	27,59	27,61	27,62	1 Ag
		<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Stearinsäures Bleioxyd.

Dieses Salz ist weniger voluminös, als die beiden vorigen. Es erscheint als ein feines Pulver, das selbst unter dem Mikroskope amorph erscheint, höchstens kleine Körnchen bildet. Es ist schneeweiss, schmilzt ungefähr bei 125° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, durchaus nicht krystallinischen Masse.

Die Analysen dieser Verbindung leiten zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	55,77	53,46	55,87	36 C
Wasserstoff	—	9,04	9,02	9,05	35 H
Sauerstoff	—	8,40	8,54	8,28	4 O
Blei	27,08	26,80	26,98	26,80	1 Pb
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Stearinsäure Magnesia.

Zur Darstellung dieses Salzes wendete ich die Hälfte der Flüssigkeit an, welche bei der Darstellung des stearinsäuren Natrons von diesem abgepresst worden war. Ich versetzte sie mit Salmiaklösung und etwas Ammoniak, worauf das Salz auf Zusatz einer Lösung von essigsaurer Talkerde niederfiel. Es wurde zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser anhaltend ausgewaschen, und darauf in kochendem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung, die kochend

filtrirt worden war, schied es sich beim Erkalten in Form kleiner, blendend weisser Flocken ab, die unter dem Mikroskope als zarte Krystallblättchen erschienen. Getrocknet bildet dieses Salz ein höchst lockeres, feines, leichtes, blendend weisses Pulver, das in höherer Temperatur schmilzt und bei noch etwas höherer Temperatur zersetzt wird.

Die analytische Untersuchung dieses Körpers führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	73,00	73,20	36 C
Wasserstoff	—	11,99	11,87	35 H
Sauerstoff	—	8,56	8,14	3 O
Magnesia	6,65	6,45	6,79	1 Ba
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Stearinsäure Baryterde.

Dieses Salz habe ich theils aus der anderen Hälfte der alkoholischen Flüssigkeit, von der die eine Hälfte zur Erzeugung des vorigen Salzes angewendet worden war, theils aus dem reinen stearinsäuren Natron dargestellt. Aus diesem wurde es ganz eben so gewonnen, wie das Kupfer-, Silber- und Bleisalz, und zwar mittelst Chlorbariumlösung. Aus jener Flüssigkeit aber erhielt ich es, wie folgt. Sie wurde mit einer Auflösung von essigsaurer Baryterde gefällt, der Niederschlag zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Dieses Waschwasser trübte sich selbst nach sehr anhaltendem Aussüssen ein wenig, wenn ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugesetzt wurde. Da ich fürchtete, einmal, dass das Natronsalz von kohlen-säurem Natron nicht ganz frei gewesen sein möchte, dann aber, dass das Wasser das Barytsalz theilweise zersetzen möchte unter Bildung eines sauren Salzes, so übergoss ich den Niederschlag auf dem Filtrum mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt war. Da die abfiltrirte Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen Baryt enthielt, so wiederholte ich diese Operation noch einmal und wusch den Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser aus. Um aber aus dem Niederschlage etwa erzeugte Stearinsäure

zu entfernen, wusch ich ihn mit heissem Alkohol so lange aus, bis derselbe vollständig rein wieder abfloss. Es zeigte sich hierbei, dass allerdings, durch den Einfluss der Essigsäure, ein Theil des Barytsalzes zersetzt worden war, denn der Alkohol entzog dem Niederschlage etwas Stearinsäure; dennoch war das so gewonnene Salz rein und neutral, wie die Analyse desselben dargethan hat.

Das so gewonnene Barytsalz bildet einen weissen, amorph erscheinenden Niederschlag. Unter dem Mikroskope aber erschien es krystallinisch. Es bildet kleine Blättchen, die denen des Magnesiasalzes sehr ähnlich waren. Getrocknet bildet es ein weisses, perlmutterartig glänzendes Pulver, das in der Hitze sich früher zersetzt, als es schmilzt.

Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	—	—	61,02	61,45	36 C
Wasserstoff	—	—	—	9,90	9,96	35 H
Sauerstoff	—	—	—	7,38	6,83	3 O
Baryterde	21,31	21,66	21,86	21,70	21,76	1 Ba
				100,00	100,00	

Stearinsaures Aethyloxyd.

Endlich habe ich auch den Stearinsäureäther dargestellt. Ich bediente mich dazu der bekannten Methode, wonach durch eine Lösung der Stearinsäure in Alkohol salzsaures Gas zu leiten ist. Die sich beim Erkalten zuerst in flüssiger Gestalt abscheidende Verbindung wurde beim vollständigen Erkalten fest. Sie wurde von der Flüssigkeit getrennt und abgetrocknet, darauf in kochendem Alkohol gelöst und in diese Lösung eine sehr verdünnte, kochende Lösung von kohlensaurem Natron einfiltrirt. Die sich dadurch abscheidende ölige Flüssigkeit musste nun von der überschüssigen Stearinsäure vollkommen befreit sein. Sie wurde aber noch mehrmals in kochendem Alkohol gelöst und durch wenig Wasser gefällt, um das stearinsäure Natron vollkommen zu entfernen. Der so dargestellte Aether schmolz bei 33,7° C. und bildete beim Erkalten eine auf der Oberfläche und im Bruch krystallinisch erscheinende

Masse, die anfangs weich war, bald aber hart und spröde wurde.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nach meinen Analysen folgende:

	I.	II.	III.	Berechn.	
Kohlenstoff	76,72	76,39	76,66	76,92	40 C
Wasserstoff	12,83	12,82	12,86	12,82	40 H
Sauerstoff	10,45	10,79	10,48	10,26	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	

Palmitinsäure.

Diese Säure ist in den Verseifungsprodukten der meisten Fette in grösserer oder geringerer Menge vorhanden. In allen den Fetten, in denen man bis zu meinen Untersuchungen der Fette die Gegenwart der Margarinsäure annahm, ist sie enthalten. Sie entsteht bei der Einwirkung des Kalihydrats in der Hitze auf Oelsäure, wobei nach Varrentrapp*) eine eigene Säure, die Olidinsäure entstehen sollte. Diese ist nichts anderes, als Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure kann am besten aus dem Wallrath, oder aus der Butter gewonnen werden, oder überhaupt aus jedem Fett, welches bei der Verseifung zwar reichliche Mengen fester fetter Säuren liefert, deren Verseifungsprodukte jedoch nur geringe Mengen Stearinsäure oder überhaupt von fetten Säuren enthalten, deren Kohlenstoffgehalt grösser ist, als die der Palmitinsäure. Zu diesen Fetten gehört nach Maskelyne**) namentlich das Fett der *Stillingia sebifera*. Wendet man die Butter zur Gewinnung von Palmitinsäure an, so kann man durch Zersetzung der Butterseife durch Säuren in einem Destillationsapparate die mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren abscheiden. Den Wallrath verseift man am besten durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von kaustischem Kali in Alkohol, welche nur etwa den 6ten bis 7ten Theil des Gewichts des Wallraths an Kalihydrat enthält. Die erhaltene Lösung fällt man dann durch Zusatz von concentrirter Chlorbarium-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 210.

**) Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VIII, p. 1.

lösung und kocht den Niederschlag anhaltend mit Alkohol, endlich mit Aether aus, um die Aethalkörper und den etwa noch unzersetzten Wallrath zu extrahiren. Das nun rückständige Barytsalz wird mit verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis die fette Säure als vollständig klare Flüssigkeit auf der kochenden verdünnten Salzsäure schwimmt. Aus dieser Säure kann dann endlich die reine Palmitinsäure auf dieselbe Weise gewonnen werden, wie die Stearinsäure aus dem aus Hammeltalg durch Verseifung erhaltenen Säuregemisch.

Will man dagegen die Palmitinsäure aus irgend einem der daran reichen Glycerinfette darstellen, so verfährt man genau so, wie bei der Darstellung der Stearinsäure.

Findet man, dass die Säure selbst nach sehr häufig wiederholtem Umkrystallisiren nicht zu dem Schmelzpunkt von 62° C. gebracht werden kann, so ist dies durch die Gegenwart einer unerwartet grossen Menge einer an Kohlenstoff reicheren Säure als die Palmitinsäure veranlasst. In diesem Falle muss man die ganze Menge der fetten Säure in so viel Alkohol lösen, dass beim Erkalten nichts davon herauskrystallisirt, die Lösung zwei oder drei Mal durch eine etwa nur den dreissigsten Theil der fetten Säure betragende Menge essigsaurer Magnesia fällen und die nach einander erzeugten Niederschläge durch Filtration und Auspressen von der Flüssigkeit trennen. Diese wird endlich heiss mit so viel heissem Wasser verdünnt, dass beim Erkalten sich der grösste Theil der fetten Säure abscheiden muss. Man trennt sie von der Flüssigkeit und beginnt nun von Neuem das Umkrystallisiren aus Alkohol, was man so lange fortsetzt, bis der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz bei 62° C. liegt.

Die Palmitinsäure ist in dem äussern Ansehen von der Stearinsäure nicht zu unterscheiden, weder im flüssigen Zustande, noch wenn sie wieder erstarrt ist. Nur erscheint sie gemeiniglich auf der Oberfläche etwas mehr blumig, etwa wie das Eis an den Fensterscheiben im Winter. Auf dem Bruch erscheint sie genau wie die Stearinsäure blättrig krystallinisch. In Wasser ist sie ebenfalls unlöslich. Sie unterscheidet sich aber von der Stearinsäure durch

den Schmelzpunkt, der, wie schon erwähnt bei 62° C. liegt. Scheidet sie sich aus der alkoholischen Lösung ab, so bildet sie kleine Schüppchen, die vollkommen weiss sind, und sich in kaltem Alkohol schwer, in heissem in allen Verhältnissen lösen.

Die Analysen der Palmitinsäure, die ich ausgeführt habe, haben zu folgenden Zahlen geführt:

	Aus Menschenfett.			Aus Hammeltalg.		Aus Rindstalg.	
	I.	II.	III.	I.	II.	I.	II.
	Kohlenstoff	74,85	74,88	74,95	74,70	74,87	75,00
Wasserstoff	12,50	12,51	12,53	12,50	12,52	12,71	12,60
Sauerstoff	12,65	12,61	12,52	12,80	12,61	12,29	12,45
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Aus Butter.		Aus Wallrath.		Berechn.	
	I.	II.	I.	II.		
	Kohlenstoff	74,69	74,74	74,97	74,77	75,00
Wasserstoff	12,48	12,50	12,67	12,53	12,50	32 H
Sauerstoff	12,83	12,76	12,36	12,70	12,50	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Zur Darstellung der Verbindungen der Palmitinsäure dient dieselbe Methode, welche ich weiter oben zur Darstellung der Verbindungen der Stearinsäure mit Basen angewendet habe.

Palmitinsaures Natron.

Diese Verbindung bildet, wenn sie sich aus ihrer alkoholischen Lösung abscheidet, eine gallertartige Masse, die aber nach längerem Stehen, wenigstens wenn eine hinreichende Menge Alkohol zugegen ist, sich in blättrige Kryställchen umändert. Im trocknen Zustande ist sie vollkommen farblos. Bei der Analyse derselben fand ich folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	68,67	69,06	32 C
Wasserstoff	—	11,15	11,15	31 H
Sauerstoff	—	9,15	8,64	3 O
Natron	11,08	11,03	11,15	1 Na
		100,00	100,00	

Palmitinsäure Magnesia.

Diese Verbindung bildet einen schneeweissen, höchst lockeren, krystallinischen Niederschlag, der in kochendem Alkohol löslich ist, beim Erkalten der Lösung sich aber fast vollständig wieder abscheidet. Sie krystallisirt hiebei in kleinen, mikroskopischen, rechtwinkligen Blättchen. In höherer Temperatur schmilzt sie, ohne sich zu zersetzen. Ihr Schmelzpunkt liegt etwa bei 120° C.

Bei der Analyse dieser Verbindung fand ich folgende Zahlen:

	Aus Rindstalg.		Aus Hammeltalg.		Berechn.	
	I.	II.	III.	IV.		
Kohlenstoff	—	71,27	—	—	71,91	32 C
Wasserstoff	—	11,61	—	—	11,61	31 H
Sauerstoff	—	9,43	—	—	8,99	3 O
Magnesia	7,62	7,69	7,58	7,55	7,49	1 Mg
	100,00				100,00	

Palmitinsäure Baryterde

ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich durch seinen Perlmuttgerlanz auszeichnet. Betrachtet man sie mittelst des Mikroskops, so erkennt man ähnliche krystallinische Blättchen, wie sie das Magnesiasalz bildet. In der Hitze zersetzt sich diese Verbindung, bevor sie schmilzt.

	Aus Rindstalg.		Aus Hammeltalg.	Berechn.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	—	59,04	—	59,37	32 C
Wasserstoff	—	9,74	—	9,59	31 H
Sauerstoff	—	7,45	—	7,42	3 O
Baryterde	23,77	23,77	23,53	23,62	1 Ba
	100,00			100,00	

Palmitinsäures Bleioxyd.

Diese Verbindung ist ein schneeweisses Pulver, das unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen Schüppchen zu bestehen scheint. Bei einer Temperatur zwischen 110°

und 120° C. schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, gänzlich unkrystallinischen Masse.

Aus den Analysen dieser Verbindung ergibt sich folgende Zusammensetzung derselben.

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	53,57	53,54	32 C
Wasserstoff	—	8,62	8,65	31 H
Sauerstoff	—	8,87	8,92	4 O
Blei	29,02	28,94	28,89	1 Pb
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Palmitinsaures Kupferoxyd.

Dieses palmitinsaure Salz bildet ein hell grünlichblaues, sehr lockeres Pulver, das aus sehr kleinen, nur durch das Mikroskop erkennbaren Blättchen besteht. Beim allmählichen Erhitzen schmilzt es zu einer grünen Flüssigkeit, die sich bei nur wenig höherer Temperatur zersetzt.

Die Resultate der Analysen führen zu folgender Zusammensetzung des palmitinsauren Kupferoxyds:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	66,65	66,98	32 C
Wasserstoff	—	10,78	10,82	31 H
Sauerstoff	—	8,42	8,37	3 O
Kupferoxyd	13,92	14,15	13,83	1 Cu
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Palmitinsaures Silberoxyd.

Diese Verbindung ist ein selbst unter dem Mikroskope gänzlich amorph erscheinendes, weisses, meist ein wenig ins Graue ziehendes, höchst voluminöses und leichtes Pulver, das sich selbst im Tageslicht nicht schwärzt. Getrocknet erscheint es als ein voluminöses, lockeres, leicht zu kleinen Häufchen zusammenballendes Pulver.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist folgende.

	Aus Rindstalg.		Aus Hammeltalg.	Berechn.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	—	52,71	—	52,89	32 C
Wasserstoff	—	8,53	—	8,54	31 H
Sauerstoff	—	9,02	—	8,82	4 O
Silber	29,79	29,74	29,72	29,72	1 Ag
		100,00		100,00	

Palmitinsäures Aethyloxyd.

Diese Verbindung erhält man genau in derselben Weise rein, wie die entsprechende Verbindung der Stearinsäure. Das palmitinsäure Aethyloxyd schmilzt bei 24,2°C., wird also flüssig, wenn man es in die Hand nimmt, und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterig krystallinischen Masse. Wenn es sich aus einer verdünnten alkoholischen Lösung bei einer Temperatur von 5° bis 10° C. abscheidet, so schießt es in langen flachen Nadeln an. Ich habe letztere von einer Länge von vier Linien gesehen.

Bei der Analyse des Palmitinsäureäthers erhielt ich folgende Resultate:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	76,06	75,91	76,06	36 C
Wasserstoff	12,73	12,66	12,68	36 H
Sauerstoff	11,21	11,43	11,26	4 O
	100,00	100,00	100,00	

Myristinsäure.

Diese Säure im reinen Zustande darzustellen, hat viel grössere Schwierigkeiten, als die Stearinsäure und Palmittinsäure. Indessen würde es leicht gelingen, sie aus solchen Fetten rein zu gewinnen, welche bei ihrer Verseifung ein Gemisch fetter Säuren liefern, in welchem die Myristinsäure in reichlicher Menge enthalten ist, die mehr Kohlenstoff als sie enthaltenden Säuren aber entweder ganz fehlen, oder doch nur in sehr geringer Menge vorkommen. Man könnte sich dazu derselben Methode bedienen, wie die, welche zur Darstellung der Stearinsäure dient. Leider ist aber bis jetzt ein solches Fett noch nicht bekannt. Vielleicht besitzt die Muskatbutter eine solche Zusammensetzung, aus der Playfair*) zuerst eine freilich noch unreine Myristin-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 152.

säure dargestellt hat, oder das Fett der *Myristica Otoa*, das nach Uricoechea*) bei der Verseifung eine fette Säure giebt, die mit essigsaurer Magnesia partiell gefällt schon in dem ersten Präcipitat fast reine Myristinsäure liefern soll. Ob dies richtig ist, muss jedoch erst durch genauere Versuche ermittelt werden.

Deshalb kann bis jetzt nur die Methode mit Sicherheit zur Gewinnung reiner Myristinsäure führen, welche ich bei den Untersuchungen der Butter und des Wallraths angewendet habe, die jedoch sehr umständlich ist. Am bequemsten wäre es, dazu die Butter zu wählen, wenn sie mehr dieser Säure enthielte. Man müsste das durch Verseifung derselben entstehende Säuregemisch, welches durch Kochen mit Wasser in einem Destillationsapparate von den mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren befreit ist, nachdem man die Oelsäure nach der schon oben angegebenen Methode abgeschieden hat, der Eingangs dieses Aufsatzes beschriebenen Methode der partiellen Fällung unterwerfen, und diejenigen Portionen zur Umkrystallisation auswählen, welche zuletzt durch essigsaurer Magnesia und essigsaurer Baryterde abgeschieden worden sind. Diese enthalten wesentlich die Myristinsäure. Durch Umkrystallisiren dieser letzten Portionen aus Alkohol würde man die Myristinsäure erhalten. Soll aber dieser Versuch gelingen, so muss man, da eben die Menge des in der Butter enthaltenen Myristins nur gering ist, mindestens 10 Pfund Butter zu demselben verwenden, und dann die letzten Portionen der Fällung, welche einen unter 50° C. liegenden Schmelzpunkt haben, noch einmal waschen und von Neuem derselben Fällungsmethode unterwerfen. Erleichtern kann man sich dadurch die Arbeit, dass man das von der Oelsäure befreite Gemisch der festen fetten Säuren so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis die abgeschiedene Substanz endlich einen Schmelzpunkt von 56°—57° C. besitzt und nur die abgepressten alkoholischen Lösungen, welche dann fast alle, ja vielleicht wirklich alle Myristinsäure enthalten müssen, der partiellen Fällung unterwirft. Wenn man so

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 369.

verfährt, so wird man wahrscheinlich der Wiederholung der partiellen Fällung überhoben sein. Die zuletzt abgetrennten Portionen werden durch Umkrystallisiren freilich nur eine kleine Menge reine Myristinsäure liefern, die sich durch ihren Schmelzpunkt von $53,8^{\circ}$ C. kenntlich macht.

Der Wallrath enthält etwas mehr Myristinsäure. Aus den Verseifungsprodukten desselben kann man daher diese Säure leichter und zwar vollkommen nach der so eben beschriebenen Methode erhalten. Die zuletzt durch essigsaure Magnesia gefällten Säureportionen liefern sie durch Umkrystallisation mittelst Alkohol. Allein auch hierzu bedarf man einer bedeutenden Menge Wallrath, und aus diesem die fetten Säuren von dem Aethyl rein abzuscheiden, ist eine sehr umständliche Arbeit. Es wäre daher eine recht verdienstliche Arbeit, wenn man ein Fett aufzufinden suchte, in deren Verseifungsprodukten die Myristinsäure diejenige wäre, welche die grösste Menge Kohlenstoff enthielte.

Die Myristinsäure ist dem Ansehen nach weder im flüssigen noch im festen Zustande von der Stearinsäure und Palmitinsäure zu unterscheiden. Namentlich kommt Letztere darin aufs vollkommenste mit ihr überein.

Sie ist wie jene beiden Säuren in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in heissem Alkohol in allen Verhältnissen und scheidet sich beim Erkalten der Lösung, namentlich, wenn sie hinreichend verdünnt ist, zum grossen Theil in perlmutterglänzenden Blättchen wieder aus. In kaltem Alkohol löst sie sich nicht ganz leicht, indessen doch wesentlich leichter, als die Palmitinsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie schon erwähnt, bei $53,8^{\circ}$ C., ist also bedeutend niedriger, als der der Palmitinsäure.

Die Analysen, welche ich von dieser Säure ausgeführt habe, führen zu folgenden Zahlen:

	Aus Wallrath.		Aus Butter.				Berechn.	
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.*)		
Kohlenstoff	73,38	73,30	73,55	73,43	73,71	73,64	73,69	28 C
Wasserstoff	12,28	12,26	12,28	12,25	12,28	12,24	12,28	28 H
Sauerstoff	14,34	14,44	14,17	14,32	14,01	14,12	14,04	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Ueber die Verbindungen der Myristinsäure, die ich genau eben so wie die stearinsäuren und palmitinsäuren Salze im reinen Zustande dargestellt habe, kann ich Folgendes mittheilen:

Myristinsäures Silberoxyd.

Diese Substanz ist ein schneeweisses, am Licht sich nur sehr wenig graulich färbendes, sehr voluminöses, selbst mit dem Mikroskop betrachtet nicht krystallinisch erscheinendes Pulver, welches schon an der Luft getrocknet alles hygroskopische Wasser abgibt, und bis über den Kochpunkt des Wassers erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Bei stärkerer Hitze zersetzt es sich, noch ehe es schmilzt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist folgende:

Kohlenstoff	—	49,82	50,15	28 C
Wasserstoff	—	8,03	8,06	27 H
Sauerstoff	—	9,93	9,55	4 O
Silber	32,21	32,22	32,24	1 Ag
		100,00	100,00	

Myristinsäures Bleioxyd.

Dieses Salz stellt ein schneeweisses, sehr lockeres, selbst unter dem Mikroskop nicht krystallinisch erscheinendes Pulver dar, welches ungefähr zwischen 110° und 120° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse gesteht. Bei höherer Temperatur brennt und schwärzt es sich und scheidet unter Entwicklung brennbarer Gase metallisches Blei aus.

*) Die aus der Butter dargestellte Säure war noch nicht rein, sie enthielt noch Palmitinsäure; dem entsprechend lag der Schmelzpunkt der zu den ersten beiden Analysen angewendeten Säure bei 45°, der der beiden andern bei 48° C.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	50,65	50,82	28 C
Wasserstoff	—	8,16	8,16	27 H
Sauerstoff	—	9,95	9,68	4 O
Blei	31,30	31,24	31,34	1 Pb
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Myristinsaures Kupferoxyd

ist ein bläulichgrünes, sehr lockeres und voluminöses Pulver, welches unter dem Mikroskop als aus kleinen, äusserst feinen Nadelchen bestehend erscheint und bei einer Temperatur, die den Kochpunkt des Wassers etwas übersteigt, sich dunkler blaugrün färbt und zusammensintert, ohne grade zu schmelzen. Bei noch höherer Temperatur wird es unter Abscheidung von metallischem Kupfer zersetzt.

Dieses Salz besteht aus:

	I.	II.	III.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	64,65	64,93	64,97	28 C
Wasserstoff	—	10,43	10,49	10,44	27 H
Sauerstoff	—	9,42	9,17	9,28	3 O
Kupferoxyd	15,24	15,50	15,41	15,31	1 Cu
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Myristinsaure Baryterde.

Dieses Salz ist ein weisses, perlmutterartig glänzendes, sehr leichtes, krystallinisches Pulver, welches in höherer Temperatur zersetzt wird, bevor es schmilzt. Es erscheint unter dem Mikroskop aus lauter äusserst dünnen Blättchen zusammengesetzt, deren Form nicht deutlich erkennbar ist.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	56,92	56,85	28 C
Wasserstoff	—	9,10	9,14	27 H
Sauerstoff	—	8,40	8,12	3 O
Baryterde	25,72	25,58	25,89	1 Ba
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Myristinsäure Magnesia

ist ein äusserst lockeres Pulver, welches mit Hülfe des Mikroskops als aus äusserst kleinen Nadelchen bestehend erscheint. Bei einer Temperatur, die den Kochpunkt des Wassers etwas übersteigt, sintert es allmählich zusammen und wird bei 140° C. in eine durchsichtige, farblose, aber nicht flüssige Masse umgewandelt. Bei 150° C. wird es etwas flüssiger, ohne dass jedoch die einzelnen Tröpfchen leicht zusammenfliessen. Bei noch verstärkter Hitze wird es zersetzt. Diese Verbindung enthält noch Wasser, selbst wenn sie mehre Wochen der Luft ausgesetzt war. Bei einem Versuch verloren 0,7025 Grm. derselben, als sie bis 140° C. erhitzt wurden, 0,0673 Grm., in dem zweiten 0,2381 Grm. 0,0226 Grm. Wasser. Hiernach enthält die myristinsäure Magnesia 9,58 und 9,49, im Mittel 9,54 p. C. Wasser.

Die Analysen des bei 140° C. getrockneten Salzes führten zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	70,11	69,86	70,29	28 C
Wasserstoff	—	—	11,27	11,30	27 H
Sauerstoff	—	—	10,52	10,04	3 O
Magnesia	8,26	8,48	8,35	8,37	1 Mg
			100,00	100,00	

Demnach kann die Zusammensetzung der myristinsäuren Magnesia durch die Formel $C_{28}H_{27}O_3 + MgO$ ausgedrückt werden. Der Wassergehalt derselben beträgt drei Atome. Die Formel $C_{28}H_{27}O_3 + MgO + 3HO$ erfordert einen Gehalt von 10,15 p. C. Wasser.

Myristinsäures Aethoxyd.

Diese Aetherart ist vollkommen farblos und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur flüssig, gesteht aber bei stärkerer Abkühlung zu einer schön krystallisirten Masse. Lässt man sie auf verdünntem Alkohol schwimmen und setzt sie dann einer sehr allmählich abnehmenden Temperatur aus, so krystallisirt sie oft in sehr schönen grossen

Krystallen, die man nicht leicht genau untersuchen kann, weil sie bei der geringsten Temperaturerhöhung, selbst schon durch die vom Beobachter selbst ausstrahlende Wärme flüssig werden, oder wenigstens die scharfen Kanten oder Ecken verlieren. In heissem Alkohol ist diese Verbindung sehr leicht löslich.

Bei der Analyse dieser Substanz erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	74,85	74,80	75,00	32 C
Wasserstoff	12,52	12,49	12,50	32 H
Sauerstoff	12,63	12,71	12,50	4 O
	100,00	100,00	100,00	

Sie besteht demnach aus $C_{23}H_{27}O_3 + C_4H_3O$.

Laurinsäure (Laurostearinsäure, Pichurim-
talgsäure.)

Diese Säure kann viel weniger leicht aus dem Wallrath, dem einzigen Körper, worin ich sie beobachtet habe, im reinen Zustande gewonnen werden, als die Stearinsäure und Palmitinsäure, und selbst als die Myristinsäure. Folgende Methode kann dazu angewendet werden:

Das aus dem Wallrath durch Verseifung erhaltene und nach der schon im Eingang beschriebenen Methode vom Aethyl befreite Gemisch fetter Säuren wird in etwa dem zehnfachen Gewicht heissen Alkohols gelöst und die Lösung im Keller der allmählichen Erkaltung überlassen. Bei der Kellertemperatur bleibt die ganze Menge der Laurostearinsäure gelöst. Man presst die Flüssigkeit mit Hülfe einer kräftigen Presse von der fest gewordenen Säure ab und filtrirt sie. Die erhaltene Lösung verdünnt man noch mit dem gleichen Volum kochenden Alkohols und vermischt sie, nachdem man sie ammoniakalisch gemacht hat, mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia im Ueberschuss. Nach dem Erkalten der Mischung presst man den erhaltenen Niederschlag aus. In der davon abgepressten Flüssigkeit findet sich die Laurinsäure, aber immer noch mit Myristinsäure und auch wohl etwas Palmitinsäure verunreinigt. Um sie davon zu befreien, destillirt man den Alkohol ab und scheidet die Säure durch

Kochen mit verdünnter Salzsäure wieder aus. Man löst sie darauf von Neuem in so viel Alkohol, dass sie beim Erkalten gelöst bleibt und fällt die Lösung nun so oft mit etwa dem zwölften Theil des Gewichts der fetten Säure an essigsaurer Baryterde, die man vorher in möglichst wenig Wasser gelöst hat, als dadurch noch beim Erkalten ein Niederschlag entsteht. Die zuletzt erhaltenen Niederschläge müssen die Laurinsäure enthalten. Man kocht sie einzeln mit verdünnter Salzsäure, bis die Säure vollkommen klar abgeschieden ist und krystallisirt diejenigen der erhaltenen Säureportionen, deren Schmelzpunkt über 36° C. liegt, jede für sich aus der Lösung in verdünntem Alkohol so lange nur, bis ihr Schmelzpunkt auf $43,6^{\circ}$ C. gestiegen ist, bei welcher Temperatur die Laurinsäure schmilzt. Mischt man die Portionen zusammen, um sie gleichzeitig umzukrystallisiren, so verliert man den Vortheil, die zuletzt abgeschiedenen Portionen, in welchen die Laurinsäure am reinsten enthalten ist, durch wenige Krystallisationen in die reine Säure überzuführen. Man erhält auf diese Weise die reine Laurinsäure in geringerer Menge, als wenn man die von mir gegebene Vorschrift befolgt.

Nach dieser Methode erhält man die Laurinsäure aus den Verseifungsprodukten aller der Fette, welche sie in hinreichender Menge enthalten, vorausgesetzt, dass man die Oelsäure aus denselben zuvor abgeschieden hat. Nach den Untersuchungen von Marsson*) möchte das Fett der Lorbeeren die Säure in reichlichster Menge und um so leichter rein liefern können; da es keine oder nur Spuren mehr Kohlenstoff als sie enthaltender Säuren zu enthalten scheint. Auch die fette Säure aus dem Cocosnussöl enthält sie nach Görgey's**) Untersuchung in bedeutender Menge, freilich noch mit Paimitinsäure etc. vermischt. Eben so das Fett der Pichurimbohnen nach Sthamer's***) Untersuchung.

Die Laurinsäure ist im reinen Zustande in ihrem An-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 329.

**) Ebend. Bd. LXVI, S. 290.

***) Ebend. Bd. LIII, S. 393.

sehen von der Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure durchaus nicht, weder im flüssigen Zustande noch nach dem Erstarren, zu unterscheiden. Selbst auf dem Bruch besitzt sie dasselbe blättrige Gefüge, wie jene. Sie ist wie jene in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in heissem Alkohol in allen Verhältnissen. Sie ist aber auch in kaltem Alkohol noch leicht löslich, so dass starker Alkohol in der Kälte eine bedeutende Menge derselben aufnimmt. Ja bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur ist sie immer noch in allen Verhältnissen darin löslich. Sie kann daher nur durch Erkalten der Lösung in Alkohol bis 0° C. mit Vortheil umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie schon erwähnt, bei 43,6° C.

Durch die analytische Untersuchung der reinen Laurinsäure bin ich zu folgenden Zahlen gelangt:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	71,98	71,84	72,00	24 C
Wasserstoff	12,03	11,94	12,00	24 H
Sauerstoff	15,99	16,22	16,00	4 O
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Wegen der geringen Menge der mir zu Gebote stehenden reinen Säure habe ich nur wenige Verbindungen der Laurinsäure darstellen können, wozu ich mich derselben Methode bediente, mit Hilfe welcher ich die stearin-, palmitin- und myristinsäuren Salze erhielt. Die Untersuchung derselben hat Folgendes ergeben.

Laurinsäures Silberoxyd.

Diese Verbindung gleicht auf den ersten Blick vollkommen dem entsprechenden myristinsäuren Salze. Mittelst des Mikroskops überzeugt man sich aber leicht, dass sie aus äusserst kleinen und feinen Nadelchen besteht. Sie ist schneeweiss, färbt sich am Licht kaum merklich grau und zersetzt sich in der Hitze, bevor sie schmilzt.

Bei ihrer Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	—	46,69	46,91	24 C
Wasserstoff	—	7,47	7,49	7,49	23 H
Sauerstoff	—	—	10,55	10,42	4 O
Silber	35,14	35,29	35,27	35,18	1 Ag
			<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Laurinsäures Bleioxyd.

Dieser Körper verhält sich ganz wie das entsprechende myristinsäure Salz. Er ist ein schneeweisses, sehr lockeres, auch mit dem Mikroskop betrachtet vollkommen unkrystallinisch erscheinendes, bei 110°—120° schmelzendes Pulver. Wenn es im geschmolzenen Zustande der Erkaltung überlassen wird, so erstarrt es zu einer opaken, unkrystallinischen Masse.

Durch die Analyse dieser Verbindung habe ich folgende Zusammensetzung derselben ermittelt:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	47,03	47,59	24 C
Wasserstoff	—	7,59	7,60	23 H
Sauerstoff	—	10,79	10,57	4 O
Blei	34,40	34,59	34,24	1 Pb
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Laurinsäure Baryterde.

Auch diese Verbindung verhält sich dem entsprechenden myristinsäuren Salze ganz analog. Sie bildet ein feines, leichtes, weisses, perlmutterartig glänzendes Pulver, welches sich in höherer Temperatur zersetzt, bevor es schmilzt. Unter dem Mikroskop betrachtet stellt es äusserst dünne Blättchen dar, an denen man keine bestimmte Form erkennen kann. Sie besteht aus:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	53,65	53,83	24 C
Wasserstoff	—	8,60	8,60	23 H
Sauerstoff	—	9,54	8,97	3 O
Baryterde	28,52	28,21	28,60	1 Ba
		<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Die Resultate, welche die sämtlichen in dem Obigen enthaltenen Untersuchungen ergeben haben, lehren, dass keins der Fette, welches mit vollkommeneren Hilfsmitteln, als die bis zu meinen Arbeiten bekannten, analysirt worden ist, bei ihrer Verseifung eine Säure erzeugt, welche der Fettsäurereihe angehörend, d. h. der Formel $C_nH_{n-1}O_3 + HO$ gemäss zusammengesetzt, eine nicht durch vier theilbare Kohlenstoffatomanzahl enthielte. Dies hat mich

veranlasst, anzunehmen, dass das Gesetz für die Fette allgemein gelte, dass keins derselben bei der Verseifung zur Bildung einer Säure der Fettsäurereihe Anlass gäbe, deren Kohlenstoffatomenzahl nicht durch vier theilbar ist. Dieses Gesetz ist zuerst von Lerch für die flüchtigen Säuren der Butter, dann von Görgey für die Säuren des Cocosnussöls aufgestellt worden. Ich habe seine Geltung für die Säuren des Menschenfetts, des Hammel- und Rindstalts, der Butter und des Wallraths nachgewiesen.

Daher schloss ich, dass alle die aus Fetten stammenden Säuren, denen man Formeln beigelegt hat, in denen dieses Gesetz nicht aufrecht erhalten ist, noch Mischungen von mindestens zwei Säuren der Fettsäurereihe gewesen seien und war dazu um so mehr berechtigt, als meine Untersuchungen die Gemengtheit mehrerer solcher Säuren dargethan haben.

Zu diesen Säuren gehört auch Chevreul's Phocensäure, welche nach Dumas nichts anderes als Valeriansäure sein soll, was er jedoch nur daraus schloss, dass Chevreul*) sie für identisch hielt mit der von ihm aus den Beeren von *Viburnum Opulus* gewonnenen flüchtigen Säure, und L. v. Moro darthat, dass die aus der Rinde dieser Pflanze erhaltene flüchtige Säure mit der Valeriansäure identisch ist, und dass die Resultate von Chevreul's Analyse der Phocensäure mit der Zusammensetzung der Valeriansäure, wenn auch nur unvollkommen, übereinstimmen. Ich habe daher den Zweifel ausgesprochen, ob nicht die Phocensäure auch noch ein Gemisch sei, nämlich von Buttersäure und von Capronsäure.

In neuester Zeit hat Berthelot**) die Ansicht, dass das Fett der Delphine wirklich ein Glycerinfett enthalte, das bei seiner Verseifung Valeriansäure liefere, durch Versuche zu befestigen und damit die Allgemeinheit des Gesetzes über die Zusammensetzung der Fette, welches oben auseinandergesetzt ist, in Frage zu stellen gesucht. Allerdings fand er die physikalischen Eigenschaften der daraus

*) *Journ. de Pharm. et de Chim. T. XXVII, p. 34.*

**) *Dies. Journ. LXIV, 495.*

gewonnenen flüchtigen Säure und des daraus erzeugten Aethers mit denen der Valeriansäure und des valeriansauren Aethoxyds ausserordentlich nahe übereinstimmend, so wie auch die Zusammensetzung der Aethoxydverbindungen. Da jedoch die Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure, wie auch ihre Verbindungen sich in ihren physikalischen Eigenschaften sehr nahe stehen, und zwar so, dass die Valeriansäure zwischen beiden die Mitte einnimmt, so ist es sehr möglich, dass ein Gemisch von Buttersäure und Capronsäure durch die von Berthelot angewendeten Mittel nicht von der Valeriansäure unterschieden werden kann. Das Mengenverhältniss der Elemente in einem Gemisch gleicher Aequivalente buttersauren und capronsauren Aethoxyds ist natürlich ganz dasselbe, wie in dem valeriansauren Aethoxyd.

Allerdings wird es durch diese Versuche von Berthelot immer wahrscheinlicher, dass die Phocensäure mit der Valeriansäure identisch ist. Es ist nur zu bedauern, dass Berthelot die einzige sichere Methode, um die Frage, die er sich vorgelegt hatte, zu entscheiden, nicht angewendet hat, nämlich die von Liebig vorgeschlagene Methode der Trennung der flüchtigen Säuren durch partielles Sättigen derselben mit einem Alkali und Abdestilliren desjenigen Theils derselben, der sich nicht mit dem Alkali verbunden hat.

Sollte es sich aber auch durch diesen Versuch herausstellen, dass bei dem Delphinfett eine Ausnahme von dem oben aufgestellten Gesetze stattfindet, so wird dies eben eine Ausnahme von der Regel sein. Jedenfalls würde dasselbe für die festen fetten Säuren immer noch vollkommen allgemeine Geltung haben können.

Damit will ich aber nicht sagen, dass überhaupt solche feste fette Säuren nicht existiren könnten, deren Kohlenstoffatomanzahl nicht durch vier theilbar sei. Im Gegentheil beabsichtige ich, in nächster Zeit Versuche anzustellen, um ein oder das andere derartige Glied der Fettsäurereihe künstlich zu erzeugen.

S t e a r i n.

Als ich meine Arbeiten über die thierischen Fette begann, hatte ich gehofft, durch Umkrystallisiren derselben aus der ätherischen Lösung endlich chemisch reine Fette abzuscheiden, wie man nach Lecanu aus dem Hammelfett nach dieser Methode reines Stearin erhalten sollte. Allein diese Hoffnung musste ich bald aufgeben, ich musste mich sogar überzeugen, dass das nach Lecanu's Methode gewonnene Stearin immer noch nicht rein ist. Denn wenn es verseift wird, so liefert es nach Zersetzung der entstandenen Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure eine Säure, deren Schmelzpunkt weit unter dem der Stearinsäure liegt. Später hat auch Patrick Duffy*) nachgewiesen, dass das nach Lecanu's Methode gewonnene Stearin, dessen Schmelzpunkt um 62° C. liegt, durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr viel Aether in einen Stoff von viel höherem Schmelzpunkt übergeführt werden kann. Das bei 62° C. schmelzende Stearin liefert bei der Verseifung eine Säure, deren Schmelzpunkt bei 64° C. liegt.

Eben so wenig gelang es mir, aus dem Menschenfett ein reines Fett zu erhalten. Die Analysen des so gewonnenen Fetts, so wie des vermeintlichen reinen, bei 62° C. schmelzenden Stearins will ich daher hier nicht anführen.

Bei der Untersuchung des Schmelzpunkts des bei 62° C. schmelzenden Stearins beobachtete ich eine Erscheinung, die bis dahin nicht bekannt war. Wenn man es nämlich in ein Capillarrohr einschliesst, so wird es schon bei 51° bis 52° C. vollkommen durchsichtig, trübt sich aber wieder bei Steigung der Temperatur, und wird endlich nochmals durchsichtig. Ich glaubte damals, das erste Durchsichtigwerden sei mit keinem wahren Schmelzen verbunden, weil, wenn man ein dünnes Blättchen des Stearins in Wasser taucht, dessen Temperatur einige und 50° C. beträgt, zwar ein Durchsichtigwerden beobachtet wird, aber die Masse

*) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V, p. 197.*

nicht in einen Tropfen zusammenfließt. Später hat Patrick Duffy diese Erscheinung ebenfalls beobachtet und zugleich behauptet, dass bei der Temperatur von einigen 50 Graden doch eine wahre Schmelzung des Stearins stattfindet. Ich habe mich neuerdings davon überzeugt, dass dieses in der That richtig ist, und dass ein Stearinblättchen, wenn es nur hinreichend dünn ist, wirklich in Wasser von 52° C. flüssig wird.

P. Duffy erklärt diese Erscheinung für die Folge der Bildung verschiedener isomerer Modificationen des Stearins. Allein da man bis dahin noch nicht chemisch reines Stearin dargestellt hatte, so konnte sie auch eben durch die Gemischtheit veranlasst sein, und es entsteht daher zunächst die Frage, ob auch chemisch reines Stearin diese Erscheinung zeigt. Da man aus thierischen Fetten das Stearin nicht in reinem Zustande gewinnen kann, so benutzte ich die Methode von Berthelot*), es aus der reinen Stearinsäure und Glycerin wieder zusammensetzen. Ich erhielt in der That ein Stearin, das bei seiner Verseifung in Glycerin und vollkommen reine Stearinsäure zerfiel, und es gelang mir nun nachzuweisen, dass auch dieses chemisch reine Stearin zwei Schmelzpunkte besitzt, wovon der eine bei 55° C., der andere bei 71,6° C. liegt. Es ist daher auch die Ansicht von P. Duffy als richtig zu betrachten, dass nämlich das Stearin durch eine bestimmte Temperatur in eine andere isomere Modification übergehe, die sich durch einen höheren Schmelzpunkt (71,6° C.) auszeichnet und die entsteht, wenn das Stearin längere Zeit bis etwa 60° C. erhitzt wird. Diese Modification geht aber durch Erhitzung über 71,6° C. in die bei 55° C. schmelzende über.

Dieses chemisch reine Stearin habe ich nun zur Ermittlung seiner Zusammensetzung benutzt, wozu ich mich jedoch nicht der Elementaranalyse bediente, weil diese nicht im Stande ist, das Verhältniss zwischen Stearinsäure und Glycerin auszumitteln. Ich habe vielmehr das Gewicht dieser beiden Zersetzungsprodukte des Stearins, welche aus

*) *Journ. de Pharm. T. XXIV, p. 259.*

einer bestimmten Menge desselben bei der Verseifung entstehen, zu ermitteln gesucht.

Bei dieser Untersuchung hat sich herausgestellt, dass aus einem Atom Stearin ein Atom Glycerin und drei Atome Stearinsäure entstehen. Ich fand nämlich folgende Mengen derselben in 100 Theilen des reinen Stearins:

	Gef.	Ber.		
Glycerin	10,22	10,34	1 At. Glycerin	$C_6H_8O_6$
Stearinsäurehydrat	95,50	95,73	3 „ Stearinsäurehydrat	$C_{36}H_{36}O_4$
	<u>105,72</u>	<u>106,07</u>		

Das Stearin ist daher ein Tristearin, d. h. eine Verbindung von zwei Atomen Stearinsäurehydrat mit einem Atom stearinsaurem Lipyloxyd, welches danach aus C_6H_3O besteht, also mit dem Acryloxyd gleich zusammengesetzt ist. Da nun der Körper Lipyloxyd ein rein hypothetischer ist, dagegen das Acryloxyd in Form seines Hydrats nicht allein bekannt ist, sondern auch wirklich als Zersetzungsprodukt der Glycerinfette, nämlich bei der trocknen Destillation, entsteht, so ist es einfacher, dieses in den Fetten präexistirend anzunehmen. Demnach ist das reine Stearin als eine Verbindung von zwei Atomen Stearinsäurehydrat mit einem Atom stearinsaurem Acryloxyd $2(C_{36}H_{35}O_3 + HO) + (C_{36}H_{35}O_3 + C_6H_3O)$ zu betrachten.

Bei Gelegenheit der Bestimmung der Menge des aus dem Stearin entstehenden Glycerins habe ich beobachtet, dass diese Substanz bei der Temperatur des kochenden Wassers etwas flüchtig ist, so dass man es, um genaue Bestimmungen zu erhalten, nur unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure austrocknen darf. Dass dies früher nicht bekannt war, ist die Veranlassung, dass der Gehalt der Fette an Glycerin bisher zu gering angegeben wurde.