Dafs diese Vorstellungsweise von der Zusammensetzung des chemisch reinen Stearins die richtige ist, dafür sprechen die Bestimmungen der bei der Verseifung des freilich noch nicht ganz reinen Stearins entstehenden Stearinsäuremenge, welche Cheuvreul ¹⁾ und P. Duffy ²⁾ ausgeführt haben. Ersterer erhielt 94,9, 94,65, 94,40, 94,6, 95,1 Proc. Stearinsäure. Sein Stearin war noch mit ziemlich viel Palmitin verunreinigt, mußte also etwas zu wenig der fetten Säure liefern. Duffy, der mit nahezu reinem Stearin operirte, fand 95,76, 95,51, 95,50, 95,59 Procent Stearinsäure.

Auch ich habe früher die aus verschiedenen Proben noch unreinen Stearins erhaltene Stearinsäuremenge bestimmt, und verschiedene Zahlen gefunden, je nach der Reinheit desselben. Verschiedene Proben des aus Menschenfett erhaltenen lieferten 94,3, 94,8, 93,5 Proc. Stearinsäure. Hier war offenbar Palmitin in reichlicher Menge vorhanden. Aus dem aus Hammeltalg dargestellten erhielt ich dagegen 95,60 und 95,65 Proc. Stearinsäure.

Die Formel für das Stearin ist

IX. Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure; von W. Heintz.

Seit 14 Jahren wird von den Chemikern allgemein angenommen, dafs die Stearinsäure durch Einwirkung von Salpetersäure oder einer Mischung von chromsaurem Kali und etwas verdünnter Schwefelsäure also durch oxydirende Mit-

1) *Recherches s. l. corps gras d'origine animale p. Chevreul, Paris 1823, p. 262.**

2) *The quarterly journal of the chemical society of London, Vol. V, p. 305.**

tel in Margarinsäure übergeführt werde. Namentlich Bromeis ¹⁾ und Redtenbacher ²⁾ haben Versuche angestellt, durch welche jene Annahme begründet zu werden scheint. Sie sind die einzigen, auf welche sie sich stützt. Erstere fand nämlich, daß reine Stearinsäure, wenn man sie eine halbe Stunde lang in der Siedhitze mit concentrirter Salpetersäure behandelt, sich in ganz reine Margarinsäure verwandelt. Diefs ist jedoch das einzige, was er über diese Reaction anführt. Man kann daher nicht beurtheilen, ob seine Angabe richtig ist, da man die Gründe nicht kennt, welche ihn veranlaßt haben, das Product jener Einwirkung für reine Margarinsäure zu halten.

Redtenbacher giebt fast eben so kurz an, daß wenn Talgsäure (so scheinen Redtenbacher und Bromeis die in den Stearinsäurefabriken aus Ochsentalg gewonnene unreine Säure zu nennen) mit einer Mischung von Schwefelsäure, Chromsäure und etwas Wasser erwärmt wird, die Mischung sich grün färbt von gebildetem Chromoxyd und daß ein Theil der Stearinsäure in Margarinsäure übergegangen sey. Diefs schließt er allein aus dem Umstande, daß, wenn man die erhaltene bei 64° bis 65° C. schmelzende Säure aus Alkohol krystallisirt, die Stearinsäure zuerst anschießt und aus der Lösung in Alkohol eine Säure erhalten werden kann, die bei 59 bis 60° C. schmilzt. Die bei dieser Temperatur schmelzende Säure kann aber recht wohl ein Gemisch zweier oder mehrerer Säuren gewesen seyn.

Diese vermeintliche Thatsache, daß durch einfache Oxydation aus Stearinsäure Margarinsäure entstehe, benutzt man, um namentlich die Vorstellung fest zu begründen, daß die Margarinsäure dasselbe organische Radical enthielte, als die Stearinsäure und daß in dieser zwei Atome desselben mit 5 Atomen Sauerstoff in jener 1 Atom mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden seyen. Mit dieser Vorstel-

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 35, S. 89. *

2) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 35, S. 65. *

lung war die leichte Ueberführbarkeit jener Säure in diese durch oxydirende Mittel vollkommen in Einklang.

Durch meine Untersuchung der Stearinsäure und ihrer neutralen Salze ¹⁾ habe ich jedoch zunächst dargethan, daß die Stearinsäure nicht dasselbe Radical enthält, wie die Margarinsäure. Die Zusammensetzung beider Säuren erlaubt nun nicht mehr die leichte Umwandlung der einen in die andere durch oxydirende Mittel durch eine einfache Sauerstoffaufnahme, zu erklären; Kohlenstoff und Wasserstoff müßten dabei in Kohlensäure und Wasser übergeführt werden. Doch hat man bei jener Reaction bis jetzt keine Kohlensäure-Entwicklung bemerkt.

Die von Bromeis und Redtenbacher behauptete Thatsache wurde noch mehr zweifelhaft, als ich fand, daß in den Verseifungsproducten der Fette gar keine Säure enthalten ist, welche in ihrer Zusammensetzung der Margarinsäure entspricht. Daraus folgt freilich nicht unmittelbar, daß durch Einwirkung oxydirender Mittel auf Stearinsäure ebenfalls nicht Margarinsäure entstehen könne, es war dadurch aber allerdings höchst unwahrscheinlich geworden.

Um mich selbst davon zu überzeugen, welcher Art die Veränderung ist, welche die Stearinsäure durch Einwirkung der Salpetersäure erleidet, übergoss ich einen Theil jener Säure im chemisch reinen Zustande mit dem 15fachen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure und kochte die Mischung 12 Minuten lang. Der anfänglich etwas über 69° C. liegende Schmelzpunkt sank dadurch auf 67°,5 C. Beim Erkalten erstarrte die Säure schuppig krystallinisch ganz wie reine Stearinsäure. Die Mischung wurde unter Zusatz von etwas stärkerer Salpetersäure nochmals 10 Minuten gekocht. Die auf der Oberfläche schwimmende Säure wurde bei 63°,3 C. flüssig. Sie erstarrte nicht mehr recht deutlich schuppig. Die wellige Oberfläche erschien viel mehr un deutlich fein nadelig. Als die Säure noch 20 Minuten gekocht wurde, sank der Schmelzpunkt nur unbedeutend,

1) Poggend. Ann. Bd. 87, S. 558 bis 568*.

auf $62^{\circ},7$ C. Auch die äusseren Eigenschaften dieser Säure waren der bei $63^{\circ},3$ C. schmelzenden ganz ähnlich. Ich kochte deshalb die Säure unter Zusatz von starker Salpetersäure noch eine volle Stunde. Dadurch sank der Schmelzpunkt auf $59^{\circ},8$ C. Die Säure war nun zwar krystallinisch aber wenig deutlich, erschien auch nicht nadelig krystallisirt, wie die vermeintliche Margarinsäure, deren Schmelzpunkt sie allerdings besaß. Sie war weich, und roch stark nach Buttersäure oder anderen ähnlichen flüchtigen Säuren der Reihe der fetten Säuren. Daher konnte ich die Säure nicht für rein halten, hoffte aber sie durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht von diesen riechenden Säuren trennen zu können. Nach einmaligem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf $68^{\circ},7$ C., welcher nahezu der der reinen Stearinsäure ist. Aus Alkohol krystallisirte sie in schönen grossen Blättern, wie die reine Stearinsäure. In der That war diese Säure im Wesentlichen Stearinsäure, von der sie sich durchaus nicht unterschied. Die durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Stearinsäure erhaltene in der salpetersauren Flüssigkeit nicht lösliche fette Masse besteht also zumeist aus Stearinsäure, der nur leicht in Alkohol lösliche flüchtige Säuren der Fettsäurereihe beigemischt sind.

Da ich bei Anwendung einer nicht ganz concentrirten Salpetersäure die Mischung dieser Säure mit der Salpetersäure länger als $1\frac{1}{2}$ Stunden hatte kochen müssen, bis der Schmelzpunkt der Säure auf den der vermeintlichen Margarinsäure herabgesunken war, während Bromeis angiebt, daß schon nach einer halben Stunde die Stearinsäure in Margarinsäure umgewandelt sey, wendete ich bei einem zweiten Versuche die stärkste Salpetersäure als Oxydationsmittel an. Indessen mußte ich auch in diesem Falle $1\frac{1}{2}$ Stunde kochen, um nur eine kleine Menge reiner Stearinsäure so weit zu verändern, daß ihr Schmelzpunkt bei 59° C. lag. Auch diese Säure roch nach flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe. Sie wurde in Alkohol gelöst, aus dem sie sich beim Erkalten in grossen schönen Blättern abschied.

Sie wurde abgepresst und der Schmelzpunkt bestimmt, welcher genau bei 69° C. lag. Also auch die in diesem Falle gewonnene Säure war Stearinsäure, die nur durch kleine Mengen flüchtiger Säuren verunreinigt war. Wäre Palmittinsäure oder irgend eine andere in Alkohol schwerer lösliche fette Säure zugegen gewesen, so würde der Schmelzpunkt nicht durch einmaliges Umkrystallisiren auf den der Stearinsäure erhoben worden seyn, und die sich aus Alkohol abscheidende Säure würde nicht in so schönen Blättern krystallisirt seyn, wie dieß der Fall war.

Auch war aus der von der ausgeschiedenen Stearinsäure abgepressten alkoholischen Flüssigkeit keine Säure zu erhalten, die für Margarinsäure hätte gehalten werden können. Als dieselbe mit kochendem Wasser gemischt wurde, schied sich eine Säure aus, die bei einigen und 40 Graden schmolz, nach flüchtigen Säuren roch, und, als sie in wenig Alkohol noch einmal gelöst wurde, beim Erkalten einen zweiten Anschufs von fast reiner Stearinsäure lieferte. Die erhaltene Säure schmolz bei $68^{\circ},5$ C.

Durch diese Versuche ist es also erwiesen, daß auch durch Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Stearinsäure keine mit den Eigenschaften der vermeintlichen Margarinsäure begabte Säure entsteht. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, daß auch bei Einwirkung der Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure die Zersetzungsproducte ganz ähnlicher Natur sind. So viel ist aber gewiß, daß der Versuch von Redtenbacher, welcher durch Einwirkung jener Reagentien ein bei 64° bis 65° C. schmelzendes Gemisch von Stearinsäure und Margarinsäure erhalten haben will, für die Entstehung dieser Säure aus der Stearinsäure durch oxydirende Mittel nicht als Beweis dienen kann. Denn Redtenbacher schloß auf die Gegenwart der Margarinsäure allein daraus, daß, als die erhaltene Säure in Alkohol gelöst und die beim Erkalten sich abscheidende Stearinsäure abgepresst worden war, aus der alkoholischen Lösung eine Säure abgeschieden werden konnte (auf welche Weise wird nicht angegeben), deren Schmelzpunkt bei 59°

bis 60° C. lag. Jetzt wissen wir, daß die Stearinsäure mit den meisten fetten Säuren wenigstens ein bei dieser Temperatur schmelzendes Gemisch bilden kann.

X. *Nachträgliche Notiz zu meiner Methode der
Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul:
von Th. Scheerer.*

Die in Bd. 86, S. 91 dieser Annalen beschriebene Methode der Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul besteht hauptsächlich darin, daß man die betreffende Verbindung, in einer Atmosphäre von Kohlensäure, durch Schwefelsäure zersetzt oder wenigstens dadurch ihren Eisengehalt extrahirt, diese Solution mittelst kohlensaurer Ammoniaklösung verdünnt ohne sie damit zu sättigen oder übersättigen, und darauf — unter Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen — das Eisenoxyd durch wasserfreie neutrale kohlensaure Magnesia (gepulverten Magnesit) ausfällt. Diese Scheidungsart war von mir, meinem Assistenten Hrn. Rob. Richter und Hrn. Dr. Walmstedt früher ausschließlich nur bei solchen Verbindungen geprüft und in Anwendung gebracht worden, welche sich entweder schon durch verdünnte Schwefelsäure, oder doch bei einer unter 326° C. liegenden Temperatur zersetzen ließen. Daß dieselbe auch bei Verbindungen anwendbar sey, deren erforderliche Aufschließung erst durch *anhaltendes Kochen mit concentrirter Schwefelsäure* erfolgt, hielt ich anfangs für möglich, obgleich dieser Annahme die bekannte Erfahrung entgegenstand: daß Eisenoxydul und Eisenoxydoxydul, mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, sich unter Entwicklung von schwefliger Säure allmählig in Eisenoxyd umwandeln. Ich überzeugte mich aber später —

na-