dulsalzen durch doppelte Wahlverwandschaft unauflösliche Niederschläge geben, mit letzteren, wenn sie mit Stickoxyd gesättigt sind, Niederschläge geben, welche aufgenommenes Gas gebunden enthalten; allein diese Verbindungen sind so wenig beständig, daß man ihre Eigenschaften nicht studiren kann.

Es ist bemerkenswerth, daß das in diese unbeständigen Verbindungen eingehende Stickoxyd genau so viel Sauerstoff enthält als nöthig wäre, um das in der Verbindung enthaltene Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Herr Peligot gründet auf diese Beobachtung die Meinung, als sey das Stickoxyd mit dem Eisenoxydul als solchem verbunden und als spielten diese beiden Oxyde mit einander vereinigt die Rolle einer einzigen Base.

Ueber einige neue Produkte, welche sich durch die Einwirkung der Alkalien auf fette Körper bei hoher Temperatur bilden

von

A. Bussy *).

(Annales de chimie et de physique, Aout 1833.)

Im Verlauf der organisch chemischen Untersuchungen bieten sich ziemlich häufig neue Körper der Aufmerksamkeit des Beobachters dar. Wollte derselbe sich aber nur darauf beschränken, deren Eigenschaften auszumitteln und deren wahrscheinliche Anwendbarkeit anzugeben, so würde er blos

*) Wir geben diese schöne Arbeit vollständig, indem sie sich an die Versuche über das Benzol anreicht und gleichsam eine Fortsetzung davon bildet.

die Hälfte seiner Aufgabe gelöst und der Wissenschaft durch Anhäufen neuer Produkte keinen großen Gewinn gebracht haben. Zur Förderung der Wissenschaft ist hauptsächlich nothwendig, daß man die Reaktionen studirt, mittelst welcher die organischen Produkte sich eins in das andere verwandeln, die Verhältnisse feststellt, in welchen sie durch ihre Zusammensetzung zu einander stehen und die Verhältnisse der Abstammung zwischen dem Hauptprodukt und den daraus entstandenen ausmittelt, damit man leicht das Gesetz dieser Modifikationen übersehen und sie auf eine systematische Weise ordnen kann.

Hauptsächlich von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich die jetzt zu beschreibenden neuen Produkte studirt, in der Ueberzeugung, daß uns die Elemente eines guten Systems der organischen Chemie noch fehlen und daß die Fortschritte in diesem Theil der Wissenschaft für den Augenblick von der Beharrlichkeit der Chemiker und der Vervielfachung der Untersuchungen abhängen.

Schon vor einigen Jahren haben Hr. Le Canu und ich gezeigt, daß man beim Erhitzen gewisser fetter Körper, besonders thierischen Ursprungs, als Zersetzungs-Produkt derselben ein Gemisch von Oelsäure, Margarinssäure nebst andern Pyrogensubstanzen erhalte; allein dies verhält sich nicht mehr also, wenn man, anstatt die fetten Materien für sich allein zu destilliren, sie mit Kalk, Baryt, Strontian, Kali und Natron erhitzt.

Destillirt man z. B. 100 Gr. Talg aus einer Glasretorte mit der Hälfte seines Gewichts Aetzkalk und fängt man die Produkte separirt auf, so wird man zuerst eine flüssige, beim Erkalten fest werdende Masse erhalten, welche im Anfang der Operation fast farblos, nach und nach immer gelber wird, ihre Consistenz verliert und am Ende der Operation ganz flüssig erhalten wird.

Presst man den festen oder weichen Theil des Destillats zwischen Fließpapier aus, so absorbiert dasselbe eine gelbe empyreumatische ölige Materie, und es bleibt eine feste glänzende perlmutterartige leicht gelbliche Materie zurück, welche man leicht durch Behandlung mit siedendem Alkohol reinigen kann, da sie sich in der Hitze in demselben auflöst und beim Erkalten größtentheils wieder ausscheidet. Diese Materie besitzt im Außern einige Aehnlichkeit mit der Margarinsäure, allein sie unterscheidet sich von derselben durch sehr bestimmte Eigenschaften, unter andern durch die Abwesenheit aller sauren Eigenschaften und durch Unverseifbarkeit mit den Aetzalkalien, sowohl in der Hitze als in der Kälte.

Diese neue Materie, welche außerdem noch einige merkwürdige Eigenschaften besitzt, schien mir hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und der Analogie, welche sie mit den fetten Körpern, aus denen sie entstand, zeigen kann, eine genaue Untersuchung zu verdienen. Allein um diese mit Vortheil anstellen zu können, mußte ich zuerst die Bedingungen zu ihrer Darstellung zu vereinfachen suchen.

Die fetten Körper besitzen, wie man seit den schönen Arbeiten Chevreuls weiß, eine sehr verwickelte Zusammensetzung und verändern sich durch den Einfluß der Alkalien leicht in andere Körper saurer Natur; es war demnach ziemlich natürlich, die von der Destillation des Talgs mit dem Kalk erhaltenen Materien für das Produkt einer secundären Wirkung des Kalks auf die früher von demselben bei einer niedrigeren Temperatur erzeugten fetten Säuren zu halten. Diese Annahme wurde durch das Experiment als wahr befunden und erlaubte mir sowohl die Operation zu vereinfachen, als auch die Theorie derselben besser auszumitteln. Ich habe daher Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure jede für sich allein mit Kalk destillirt und von jeder derselben

eigenthümliche Materien erhalten, von denen ich nun besonders handeln will.

Margarinsäure.

Die Margarinsäure, deren ich mich bediente, ward durch Destillation von Talg erhalten und durch Auspressen des Produkts und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; sie schmolz bei 56° . Ich gab dieser Säure vor der durch Saponifikation erhaltenen den Vorzug, weil sie keine Talgsäure enthält und von den anhängenden flüssigen Produkten leicht gereinigt werden kann.

Mit dem 4ten Theil ihres Gewichts Aetzkalk gemischt und aus einer Retorte destillirt geht zuerst eine geringe Quantität Wasser, alsdann eine weiche Masse, aus welcher man durch Auspressen eine der aus Talg erhaltenen ähnliche Materie gewinnt. Die letzten Portionen der Säure erleiden eine vollkommnere Zersetzung, denn das am Ende der Destillation Uebergehende ist gefärbt und empyreumatisch; in der Retorte bleibt Aetzkalk, kohlensaurer Kalk und eine kleine Menge Kohle zurück, welche die Masse schwarz färbt. 40 Grm. Margarinsäure gaben also behandelt 28 Grm. festen leicht gelben, Fettflecken auf dem Papier machenden Produkts, aus welchem 22 Grm. trockene Materie erhalten wurden; diese letztere schmolz, nachdem sie von allen flüssigen Produkten befreit worden, bei 74° . Sie ward mehrmals mit siedendem Alkohol von 36° behandelt und nachdem dies einmal geschehen, war der Schmelzpunkt der letzten Portion auf 77° gestiegen und blieb von da an beständig. Ich erhielt gleiche Resultate bei der Destillation von margarinsaurem Kalk, der durch Auflösen der Säure in schwacher Aetzlauge und Niederschlagen derselben mit Chlorcalcium erhalten worden war.

Die unter diesen verschiedenen Umständen erhaltene Materie ist, aus Alkohol krystallisirt, rein weiß, glänzend,

perlmutterartig, schmilzt wie schon angegeben bei 77° , kry-
stallisirt beim Erkalten verworren und sieht alsdann wie
Margarinsäure oder Wallrath aus. Sie leitet nicht die Elek-
tricität, sondern wird durch Reibung oder Druck stark elek-
trisch, so daß sie in einem Achatmörser gerieben an den
Wänden desselben und an dem Pistill hinaufsteigt und an
dem Papier anhängt, womit man sie umrührt. In einer Re-
torte erhitzt geräth sie in Sieden und destillirt ohne beson-
dere Zersetzung und ohne einen Rückstand zu lassen, über.
In hoher Temperatur brennt sie mit sehr glänzender Flamme
ohne Rauch, ebenso brennt sie am Docht. In siedendem
Alkohol von 36° ist sie löslich, allein in viel geringerer
Quantität als die Margarinsäure; 1 Gr. löste sich vollständig
in 50 Gr. Sie vertheilte sich dabei zuerst in kleine am Bo-
den liegende Kügelchen, die sich erst beim Schütteln lösten.
Beim Erkalten der Lösung, wie auch bei Zusatz von Wasser
scheidet sie sich größtentheils wieder aus. In Alkohol von
 40° löst sie sich im Verhältniß von 3 zu 20 und die Lösung
erstarrt beim Erkalten zu einer Masse. Schwefeläther löst
in der Hitze mehr als $\frac{1}{5}$ seines Gewichts, wovon der größte
Theil beim Erkalten wieder niederfällt, ebenso Essigäther
und Terpentinöl. Mit Phosphor läßt sie sich beim Schmel-
zen nicht mischen, allein sie löst eine gewisse Menge des-
selben auf. Mit Kampfer verbindet sie sich in allen Verhält-
nissen. Durch siedende concentrirte Aetzkalklösung wird sie
nicht verändert. Schwefelsäure färbt sie und zerlegt sie zu-
letzt gänzlich unter Entwicklung von schweflichter Säure.
1 Gr. mit 2 Gr. Schwefelsäure gelinde erhitzt färbte sich
anfangs roth, dann braun, zuletzt dunkelschwarz und nach
einigen Augenblicken war alles unter reichlicher Entwicklung
von schweflichter Säure und unter kleinen Detonationen in
eine kohlige Masse verwandelt. Salpetersäure greift sie nur
in der Wärme sehr schwach an. In einer Röhre bei gelin-

der Wärme mit Chlor behandelt wird sie vollständig in eine farblose durchsichtige flüssige, bei gewöhnlicher Temperatur klebrige Materie verwandelt.

Diese Materie, welche ich mit dem Namen Margaron bezeichnet habe, besitzt hinsichtlich ihrer Eigenschaften einige Aehnlichkeit mit Hrn. Reichenbachs Paraffin und nähert sich demselben auch in seiner Zusammensetzung, wie man sogleich sehen wird; sie unterscheidet sich von demselben jedoch wesentlich durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 77° liegt, während das Paraffin schon bei 43 $\frac{3}{4}$ schmilzt, wie auch durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, von welcher das Paraffin nicht zersetzt wird.

Zusammensetzung:

Die Analyse des Margarons ward mittelst des Liebig'schen Apparats ausgeführt und in 5 Anal. wurden erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensäure	1,51	1,51	1,505	1,504	1,506
Wasser	0,609	0,612	0,606	0,610	0,602

Im Mittel waren nach diesen Analysen 1,507 Kohlen- säure und 0,608 Wasser erhalten worden und die Zusam- mensetzung wäre demnach in 100 Theilen:

Kohlenstoff	83,34
Wasserstoff	13,51 (A)
Sauerstoff	3,15

Man sieht aus dieser Zusammensetzung, daß sich die analysirte Materie sehr dem Kohlenwasserstoff nähert. Die darin enthaltene Quantität Sauerstoff ist sehr gering und kann hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in Atomen nur in sehr geringem Atomverhältniß darin enthalten seyn. Um übrigens keinen Zweifel über die Gegenwart des Sauerstoffs zu lassen, behandelte ich die geschmolzene Substanz mit Kalium, welches sich damit zersetzte und eine geringe Menge brennbaren Gases erzeugte. Es ist kaum nöthig zu erinnern,

dafs die Substanz lange Zeit bei 120° im Fluß erhalten werden war, um sie so vollständig als möglich auszutrocknen.

Es ist sehr schwierig aus dieser Analyse irgend eine Formel herzuleiten, denn nähme man auch nur 1 At. Sauerstoff an, so würde man mehr als 70 Atome Wasserstoff erhalten und die Grenzen der unvermeidlichen Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffs erlauben nicht das geringste Vertrauen zu den Atomzahlen, welche die Rechnung gibt. *Hauptsächlich in ähnlichen Fällen ist es wichtig, die durch den Versuch gefundene Zusammensetzung von einem theoretischen Gesichtspunkte aus zu betrachten, welcher die Resultate zu beurtheilen und die unvermeidlichen Irrthümer zu verbessern erlaubt.*

Ich versuchte in dieser Absicht zuerst das spezifische Gewicht des Margarondampfs nach Hr. Dumas Methode zu nehmen, mußte aber dieses Mittel aufgeben, da eine beträchtliche Menge vor der vollständigen Verflüchtigung zersetzt ward.

Vergleicht man jedoch die gefundene Zusammensetzung mit der der Margarinsäure selbst, so findet man sehr merkwürdige Verhältnisse zwischen denselben. Die Margarinsäure besteht nach Hr. Chevreul aus:

Kohlenstoff	79,053	C ³⁵
Wasserstoff	12,010	H ⁶⁵
Sauerstoff	8,037	O ³

die Talgsäure nach eben demselben aus:

Kohlenstoff	80,145	C ⁷⁰
Wasserstoff	12,478	H ¹³⁴
Sauerstoff	7,377	O ⁵

allein aus Gründen, die mir sehr wichtig scheinen, hält Hr. Berzelius C¹⁵ H⁶⁷ O³ für die wahre Formel der Margarinsäure; so dafs wenn man C¹⁵ H⁶⁷ mit R bezeichnete, die beiden in Rede stehenden Säuren ein und dasselbe Radi-

kal hätten und die eine mit $R O^3$, die andere mit $R^2 O^5$ Bezeichnet werden könnten. Der ganze Unterschied hängt, wie man sieht, von 2 At. Wasserstoff mehr oder weniger ab, und wenn auch die so wohl bekannte Genauigkeit des Analytikers diese Veränderung nicht zu erlauben scheint, so kann sie wohl einigermaßen durch die Schwierigkeit, mit der die von ihm untersuchten Produkte rein darzustellen sind, entschuldigt werden *).

Sey dem wie ihm wolle, so sieht man daß sich, unter Annahme der Formel $C^{35} O^3 H^{67}$ für die Margarinsäure, dieselbe durch $CO^2 + OH^{67} C^{34}$ ausdrücken läßt. Die Formel $O H^{67} C^{34}$ gibt in 100 Theilen :

C	83,38
H	13,41
O	3,21

Die analysirte Materie A gibt :

C	83,34	
H	13,51	**)
O	3,15	

*) Diese Zusammensetzungsverhältnisse waren Hrn. Chevreul selbst nicht entgangen, da er für die Talgsäure den Namen Margarichter Säure vorschlug. Diese Neuerung wäre zu der damaligen Zeit zu gewagt gewesen, würde aber jetzt durch die neueren Entdeckungen in der organischen Chemie hinlänglich gerechtfertigt seyn. Ich muß noch hinzufügen, daß Hr. Chevreul in seiner ersten Abhandlung über die fetten Körper bei Gelegenheit der Destillation der Margarinsäure angibt, daß er unter den nicht verseifbaren Produkten dieser Destillation eine feste perlmutterartige Substanz bemerkt habe, welche viel Analogie mit der Margarinsäure besitze. Es wäre möglich, daß diese Materie nichts anders als Margaron war. Es ist dies eine näher zu untersuchende Sache, deren Erklärung sich aber leicht aus der von mir gegebenen Theorie folgern ließe.

**) Die Resultate dieser Analyse fallen fast mit denen zusammen, die Hr. Pelletier von dem Amberfett erhielt. (Annales de chim. et de phys II 51 — Diese Annalen Bd. VI S. 25.)

Diese Zahlen stimmen beinahe vollkommen mit den ersten überein, die Zusammensetzung des Margarons kann demnach durch $O\ H^{67}\ C^{34}$ ausgedrückt werden und das Margaron wäre daher nichts anders als Margarinsäure weniger 1 At. Kohlensäure, denn $O\ H^{67}\ C^{34} = O^3\ H^{67}\ C^{35} - CO^2$. Um diese Zusammensetzung durch einen andern Versuch zu bestätigen, mischte ich 1 At. Margarinsäure (das in der krytallisirten Säure enthaltene Wasser in Rechnung gebracht) mit 1 At. Aetzbaryt sehr genau zusammen und erhielt in der That dieselbe Materie als Produkt und 1 At. durch etwas Kohle geschwärzten kohlensauren Baryt. Multiplicirt man die Atomzahlen der destillirten Materie mit 3, so erhält man $O^3\ H^{201}\ C^{102} = O^3\ H^{67}\ C^{35} + H^{134}\ C^{67}$, d. h. sie läßt sich ausdrücken durch Margarinsäure nebst doppelt Kohlenwasserstoff. In diesem Falle wäre sie, wie man sieht, eine Art Margarin-Aether, in welchem die Eigenschaften der Säure durch den Kohlenwasserstoff neutralisirt sind.

In dieser Hinsicht bietet diese Materie eine überraschende Analogie mit dem Pyro-Essiggeist dar, welcher nach den Analysen der HHrn. Liebig und Dumas als Essigsäure mit Kohlenwasserstoff-Hydrat betrachtet werden kann *). Das Margaron, dessen Formel $C^{34}\ H^{67}\ O$ oder $C^{68}\ H^{134}\ O^2$ ist,

*) In der Abhandlung, welche ich der Akademie überreichte, hatte ich den Namen Pyro-Margarineist angenommen, wegen der Analogie der Zusammensetzung dieser Materie mit dem Essiggeist; allein nach den richtigen Bemerkungen der Berichterstatter über meine Arbeit, HHrn. Thenard u. Chevreul, mußte ich diese Benennung ändern. Ich habe dafür Margaron gewählt, substantivum femininum von Margarique. Diese Benennungsweise erleichtert die Bildung zusammengesetzter Namen und erinnert zugleich an die Stammsubstanz. Nach diesem Nomenklatur-Princip müßten der Pyroessiggeist, Talg und Oelgeist durch Acéton, Stéaron und Oléon bezeichnet werden.

kann selbst als Kohlenwasserstoff mit Kohlensäure betrachtet werden, weil $C^{68} H^{134} O^2 = CO^2 C^{67} H^{134}$; es war demnach sehr natürlich zu schliessen, daß wenn man dem Margaron durch Behandlung mit Aetzkalkien in hoher Temperatur das $\frac{1}{2}$ At. Kohlensäure welches es enthält, entziehen könne, man Paraffin erhalten müsse. Dies geschieht in der That, allein auf unvollkommne Weise, weil einerseits keine Verbindung des Margarons mit dem Alkali bei niedriger Temperatur erfolgt und andererseits beim Erhitzen des Gemisches sich das Margaron vermöge seiner Flüchtigkeit größtentheils der Einwirkung des Alkalis entzieht. Nichtsdestoweniger erhält man durch Destillation des Margarons mit der Hälfte seines Gewichts Aetzkalk eine Materie, deren Schmelzpunkt bei ungefähr 60° liegt und deren Eigenschaften sich denen des Paraffins nähern, während der Rückstand eine gewisse Quantität kohlensauren Kalk enthält. Ich zweifle nicht, daß man durch öftere Wiederholung dieser Behandlung auf geeignete Weise das Margaron vollständig in Paraffin verwandeln kann. Die Margarinsäure kann man sich demnach in ihren Elementen als Kohlensäure mit Doppelt-Kohlenwasserstoff vorstellen, welche durch Entziehung von $\frac{2}{3}$ ihrer Kohlensäure durch Destillation mit Alkalien in Margaron und durch Entziehung des letzten Drittels Kohlensäure in Paraffin verwandelt wird.

Talgsäure.

Nachdem ich die Wirkung des Kalks auf die Margarinsäure untersucht hatte, ward ich durch die Analogie bewogen, die andern Fettsäuren aus demselben Gesichtspunkte zu untersuchen.

Behandelt man die Talgsäure auf dieselbe Weise wie die Margarinsäure, so erhält man ebenfalls eine der ersteren sehr analoge Materie, die aber weniger leicht schmelzbar ist

und eine etwas abweichende Zusammensetzung hat. Sie ist in 100 Theilen:

C	84,78	
H	13,77	(C)
O	1,45	

Nach den Analysen des Hrn. Chevreul ist 1 At. Talgsäure = $O^5 H^{134} C^{70}$, welches 2 At. Basis sättigt. Scheidet man die zur Sättigung von 2 At. Basis nöthige Menge Kohlenensäure ab, welche bei der Destillation der Talgsäure mit den Alkalien in der Retorte als Carbonat zurückbleibt, so hat man $O^5 H^{144} C^{70} = O^4 C^2 + H^{134} C^{68} O$. Dies gibt auf 100 Theile berechnet:

C	84,738
H	13,630
O	1,632

was beinahe genau mit der Zusammensetzung (C) übereinstimmt.

In diesem Falle wäre die mit dem Namen Stearon bezeichnete Materie ebenfalls eine Art Aether ($O H^{134} C^{68}$), dessen Formel mit 5 multiplicirt = $O^5 H^{670} C^{340} = O^5 H^{134} C^{70} + H^{536} C^{270}$, d. h. Talgsäure und Kohlenwasserstoff. Allein hier fände sich der Kohlenstoff und Wasserstoff nicht in demselben Verhältnisse wie im Doppelt Kohlenwasserstoff. Drückt man $H^{67} C^{34}$ durch H aus, so wäre das Margaron OH und das Stearon OH?

Das Stearon hat die meisten äußeren Eigenschaften mit dem Margaron gemein. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt schmilzt es bei 86°, und ist weniger löslich in Alkohol und Aether. Das Stearon und Margaron könnten wegen ihrer Leichtverbrennbarkeit und ihrer Eigenschaft, erst in hoher Temperatur zu schmelzen, sehr gut das Wachs und andere Brennmaterialien bei Pracht-Beleuchtungen ersetzen, allein sie haben mit der Margarinsäure und Talgsäure

die Unannehmlichkeit gemein, im geschmolzenen Zustande äußerst dünnflüssig zu seyn.

Oelsäure.

Behandelt man die Oelsäure wie die beiden vorhergehenden, so erhält man als Rückstand ebenfalls kohlen sauren Kalk, allein als Destillationsprodukt selbst gleich von Anfang der Operation eine flüssige Materie, welche nur Spuren fester Materien absetzt. Diese Materie ist nicht sauer, unverseifbar und scheint sich zur Oelsäure ebenso zu verhalten, wie das Margaron und Stearon zu den beiden vorhergehenden Säuren. Die Schwierigkeit, die Oelsäure rein darzustellen und das Oleon von den andern Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation bilden können, zu trennen, haben mich bis jetzt abgehalten seine Zusammensetzung und sein Verhältniß zur Oelsäure durch den Versuch auszumitteln.

Wenn es aber erlaubt ist, sich schon jetzt eine Ansicht über die Zusammensetzung dieses Produkts zu bilden, so ist man durch die Analogie berechtigt, es als Oelsäure minus Kohlensäure zu betrachten, und nimmt man nach Hrn. Chevreul für die Zusammensetzung der Oelsäure die Formel $C^{70} H^{120} O^5$ an, so wäre die des Oleons $C^{58} H^{120} O = C^{70} H^{120} O^5 - C^2 O^4$.

Ueber die Theorie der Pyrogensäuren

von

P e l o u z e .

(Aus einem Schreiben an J. L.)

Ich glaube die wahre Theorie der Pyrogensäuren gefunden zu haben und bin hierauf durch die Versuche vieler Chemiker, so wie auch durch einige von mir selbst ange-