

und bei Mais- und Roggennahrung kann kaum noch von einem Salzgehalte die Rede sein.

Es bleibt noch auszumitteln übrig, ob das Salz eine eigenthümliche Wirkung auf die Verdauung hat. So weiss man z. B., dass man Jahre lang körnerfressende Thiere mit Hanfsamen und Mais ernähren kann, in deren Asche man kaum eine Spur von Salz findet; man weiss aber auch, dass das Salz bei einer beabsichtigten raschen Mästung nützlich ist.

XXXIII.

Ueber die Palminsäure.

Von

L. Playfair.

(*Phil. Mag. Journ. of Sc. 3. Ser. Decbr. 1846. p. 475.*)

Boudet hat gezeigt, dass das Ricinusöl durch Untersalpetersäure in einen festen Körper verwandelt werden kann. Er beschrieb das auf solchem Wege erhaltene feste Fett unter dem Namen *Palmin* und die daraus durch Verseifung erhaltene fette Säure als *Palminsäure*.

Die Palminsäure soll bei 50° C. oder einige Grade darunter schmelzen, allein ich habe sie nie von einem höheren Schmelzpunkt als 45—46° erhalten. Boudet hat die Säure nicht analysirt, auch ist mir nicht bekannt, dass sie von andern Chemikern bis jetzt weiter untersucht sei, wiewohl sie es gewiss verdient. Wenn schon ich es mir für jetzt nicht zur Aufgabe machte, die Bildungsweise dieses Körpers aufzuklären, so lehrt das Folgende wenigstens die Zusammensetzung des *Palmin* und der *Palminsäure* kennen.

Das *Palmin* enthält eben so wie das Ricinusöl Glycerin, so wie dieses schon früher von *Bussy*, *Lecanu* und *Boudet* angegeben ist; das Festwerden des Oels aber ist nicht von der Gegenwart desselben abhängig. Um die gebildete Säure möglichst rein zu

erhalten, arbeitete ich vorzugsweise über die Säuren des Ricinusöls. Zu diesem Zweck wurde das Ricinusöl mit Aetznatron verseift und die Seife mit Kochsalz ausgeschieden. Die von der Lauge getrennte Seife wurde wieder in Wasser aufgelöst und nochmals mit Kochsalz getrennt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis alles Aetznatron dadurch entfernt war. Die Seife war vollkommen weiss und in heissem Wasser leicht löslich. Die fette Säure wurde durch Salzsäure aus dieser Lösung ausgeschieden. Sie hatte eine blasse Olivenfarbe und wurde durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit.

Die auf diese Weise erhaltenen Säuren wurden nun mit einer verdünnten Salpetersäure, in welche das aus Stärke und Salpetersäure entwickelte Gas eingeleitet war, behandelt. Die rohen, flüssigen, fetten Säuren wurden durch diese salpetrige Salpetersäure fest und nahmen schliesslich die Consistenz und Farbe von einem blassgelben Bienenwachs an. Diese feste Masse war nun in Weingeist leicht löslich, und aus dieser Lösung wurde eine gelbe und noch unreine Palminsäure durch Abdampfen des Weingeistes gewonnen. Sie wurde durch wiederholte Krystallisationen gereinigt und erhielt dadurch einen Schmelzpunkt, der zwischen 113—114° F. lag. Im Weingeist blieb ein gelbes Oel aufgelöst, welches durch Verseifung mit Kali eine rothe Farbe annahm.

Die Palminsäure, die man auf diese Weise aus Weingeist krystallisirt erhält, stellt sich in krystallinischen Massen dar. Hat man sie geschmolzen, so erstarrt sie zu sternförmig krystallinisch gruppirtten Massen. Die Säure wurde mit Kupferoxyd verbrannt und gab die folgenden Resultate:

I. 0,074 Grm. gaben 0,2005 Grm. Kohlensäure und 0,079 Wasser.

II. 0,128 Grm. gaben 0,3455 Grm. Kohlensäure und 0,1365 Wasser.

| | I. | II. | Im Mittel. |
|-------------|---------------|---------------|----------------|
| Kohle | 73,89 | 73,61 | 73,75 |
| Wasserstoff | 11,86 | 11,84 | 11,85 |
| Sauerstoff | 14,25 | 14,55 | 14,28 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00.</u> |

Um das Atomgewicht dieser Säure auszumitteln, wurde das Silbersalz derselben auf folgende Weise dargestellt. Die reine Säure wurde mit einer concentrirten Lösung von kohlenstoffsaurem

Kali in Berührung gebracht und die gebildete Seife nach dem Erkalten der Flüssigkeit davon getrennt. Sie wurde darauf in Weingeist gelöst, um das kohlensaure Kali von derselben zu trennen, und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Die trockne Seife wurde dann in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt.

Das auf diese Weise dargestellte Silbersalz ist ein blendend weisses Pulver, in Weingeist und Aether unlöslich, in Ammoniak leicht löslich. Die Silberbestimmungen gaben die nachstehenden Resultate:

- I. 0,994 Grm. Salz hinterliessen beim Glühen 0,271 Silber.
 II. 0,315 Grm. Salz gaben 0,0855 Grm. Silber.
 III. 0,3195 Grm. Salz hinterliessen 0,0885 Grm. Silber.

| In Procenten: | I. | II. | III. | Im Mittel. |
|---------------|-------|-------|-------|------------|
| | 27,26 | 27,14 | 27,69 | 27,36. |

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Silbersalzes 4937, und für die in demselben enthaltene Säure 3486. Das mit Kupferoxyd verbrannte Silbersalz gab die folgenden Resultate:

- I. 0,395 Grm. Salz gaben 0,751 Kohlensäure und 0,303 Wasser.
 II. 0,2590 Grm. Salz gaben 0,5005 Kohlens. und 0,192 Wasser.
 III. 0,2990 Grm. Salz gaben 0,5770 Kohlens. und 0,2190 Wasser.

Oder:

| | Berechnet. | I. | II. | III. |
|----------|----------------|-------|-------|-------|
| C_{34} | 52,05 | 51,64 | 52,66 | 52,64 |
| H_{32} | 8,16 | 8,52 | 8,23 | 8,12 |
| O_6 | 12,26 | 12,48 | 11,75 | 11,88 |
| Ag | 27,53 | 27,36 | 27,36 | 27,36 |
| | <u>100,00.</u> | | | |

Diese Zahlen stimmen mit denen der Säure überein und zeigen, dass sie wasserfrei ist; ihre Formel ist: $C_{34}H_{32}O_5$.

Ich bemerke hierbei, dass die aus Palmin bereitete Säure einen Schmelzpunkt von 112° hat, während derjenige der durch directe Krystallisation der fetten Säuren erhaltenen um 2° höher liegt. Um zu entscheiden, ob durch die Verseifung eine Veränderung eingetreten war, wurde eine gewisse Menge reiner Palminsäure, die wie vorhin bereitete war, durch Kali verseift, aus der Seife mit Salzsäure abgeschieden und nach der Krystallisation aus Weingeist analysirt. Ihr Schmelzpunkt war $111,5^\circ$ F.

- I. 0,1575 Grm. Säure gaben 0,414 Kohlensäure und 0,1635 Wasser.

II. 0,166 Grm. Substanz gaben 0,4345 Kohlensäure und 0,171 Wasser.

III. 0,0805 Grm. Substanz gaben 0,2115 Kohlensäure und 0,0835 Wasser.

Oder:

| | I. | II. | III. |
|-------------|---------------|---------------|---------------|
| Kohlenstoff | 71,68 | 71,26 | 71,65 |
| Wasserstoff | 11,53 | 11,44 | 11,52 |
| Sauerstoff | 16,79 | 17,30 | 16,83 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |

Die Säure war daher durch die Verseifung in ihrer Zusammensetzung verändert. Es wurde ein Silbersalz, ähnlich wie vorhin, daraus dargestellt.

0,3195 Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0885 Silber.

0,1785 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3425 Kohlensäure und 0,133 Wasser.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|-----------------|---------------|---------------|
| C ₃₄ | 52,33 | 52,05 |
| H ₃₂ | 8,28 | 8,16 |
| O ₆ | 11,69 | 12,26 |
| Ag | 27,69 | 27,53 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |

Dieses Silbersalz hat daher dieselbe Zusammensetzung als dasjenige, welches vor der Verseifung dargestellt war. Es hat die Säure daher im Momente der Abscheidung von der Base ein Aeq. Wasser aufgenommen, im Uebrigen aber weiter keine Veränderung erlitten, wie sich dieses aus der Vergleichung der nachstehenden Rechnung mit den Resultaten der oben angegebenen Analyse ergibt.

| | In Procenten. |
|-----------------|---------------|
| C ₃₄ | 71,57 |
| H ₃₂ | 11,57 |
| O ₆ | 16,86 |
| | <u>100,00</u> |

Die Formel der aus der Kaliseife ausgeschiedenen Säure ist daher C₃₄ H₃₂ O₆ + HO. Dieses Wasseratom ist im Silbersalze durch Silber ersetzt.

Palminsäures Bleioxyd. Wenn man palminsäures Kali in eine Auflösung von Bleizucker giesst, so erhält man ein basisches Salz, welches sich aber nicht von constanter Zusammensetzung darstellen liess.

Palminsaurer Baryt. Dieses Salz wurde durch Fällen von palminsäurem Kali mit Chlorbaryum und Auswaschen des Nieder-

schläges zuerst mit Wasser und dann mit Weingeist erhalten. Es ist ein weisses, seifenähnlich anzufühendes und in Wasser unlösliches Pulver.

0,391 Grm. Salz gaben 0,1275 schwefelsauren Baryt.

0,547 Grm. Salz gaben bei Verbrennung mit chromsaurem Blei
1,164 Kohlensäure und 0,448 Wasser, oder:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|-----------------|---------------|---------------|
| C ₃₄ | 57,86 | 58,04 |
| H ₃₂ | 9,09 | 9,08 |
| O ₅ | 11,42 | 11,35 |
| Ba O | 21,71 | 21,45 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |

Palminsäureäther. Dieser Aether wurde durch Auflösen von Palminsäurehydrat in heissem Weingeist und Einleiten von salzsaurem Gase in diese Lösung dargestellt. Hierauf wurde Wasser hinzugefügt und der Aether mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Aether krystallisirt, sowie das Wasser kalt wird. Er schmilzt bei 61° F. und ist in heissem Weingeist sehr leicht löslich, in kaltem dagegen nur in geringem Grade. Mit Kupferoxyd verbrannt, wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,126 Grm. Subst. gaben 0,335 Kohlens. u. 0,1385 Wasser.

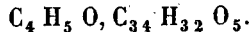
II. 0,070 Grm. Subst. gaben 0,1855 Kohlens. u. 0,076 Wasser.

III. 0,129 Grm. Subst. gaben 0,345 Kohlens. u. 0,141 Wasser.

Die zur Analyse verwandte Probe war nochmals aus Weingeist umkrystallisirt.

| | Berechnet. | I. | II. | III. |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| C ₃₈ | 72,85 | 72,51 | 72,27 | 72,93 |
| H ₃₇ | 11,82 | 12,22 | 12,05 | 12,13 |
| O ₆ | 15,33 | 15,27 | 14,68 | 14,94 |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |

Diese Säure ist daher mit einem Aeq. Aether verbunden und die Formel dieses zusammengesetzten Aethers ist:



Palmin. Es bleibt noch übrig, die Zusammensetzung des Palmins selbst anzugeben. Um das Palmin darzustellen, wurde Ricinusöl mit verdünnter Untersalpetersäure so lange in Berührung gebracht, bis es fest wurde. Das feste Fett wurde durch wiederholtes Auflösen in Aether, worin es sehr leicht löslich ist, gereinigt. Aus der Aetherlösung setzt es sich in undurchsichtigen Körnern ohne Spur von Krystallisation ab. Es hat seinen Schmelzpunkt bei 43° C.

- I. 0,0865 Grm. Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd 0,231 Kohlensäure und 0,089 Wasser.
 II. 0,123 Grm. Subst. gaben 0,3295 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

Oder:

| | Berechnet. | I. | II. |
|-----------------|------------|--------|---------|
| C ₃₇ | 73,02 | 72,84 | 73,06 |
| H ₃₄ | 11,18 | 11,43 | 11,56 |
| O ₅ | 15,80 | 15,73 | 15,38 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Diese empirische Formel führt auf die folgende rationelle:

| | | | |
|-------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Palminsäure | C ₃₄ | H ₃₂ | O ₅ |
| Lipyloxyd | C ₃ | H ₂ | O ₁ |
| Palmin | C ₃₇ | H ₃₄ | O ₆ . |

Wenn diese Säure ein Aeq. Wasserstoff mehr enthielte, oder wenn die Analyse es erlaubte, 33 Aeq Wasserstoff statt 32 zu nehmen, so würde sich diese Säure in die Margarylreihe ordnen lassen, wenn man die Formeln Redtenbacher's dafür annimmt:

| | | | |
|---------------|------------------|-------------------|------------------|
| Margarinsäure | C ₃₄ | H ₃₃ | O ₃ |
| Palminsäure | C ₃₄ | H ₃₃ | O ₅ |
| Stearinsäure | (C ₃₄ | H ₃₃) | O ₅ . |

Die Analyse aber gestattet diese Annahme nicht. Berzelius, Dumas und Mulder vermuthen, dass das Margaryl einen andern Kohlenwasserstoff, nämlich den C₃₄ H₃₄ enthalte. In diesem Falle schliesst sich die Palminsäure auf eine sehr interessante Weise der Margarinsäure an. Die Palminsäure C₃₄ H₃₂ O₅ kann in der That als Margarinsäure C₃₄ H₃₄ O₃ betrachtet werden, worin zwei Aeq. Wasserstoff durch zwei Aeq. Sauerstoff vertreten sind:

| | | | | |
|---------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|
| Margarinsäure | C ₃₄ | H ₃₂ | H ₂ | O ₃ |
| Palminsäure | C ₃₄ | H ₃₂ | O ₂ | O ₃ . |

Schon früher habe ich einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Oenanthsäure und Myrsicinsäure nachgewiesen:

| | | | |
|---------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Myrsicinsäure | C ₂₈ | H ₂₇ | O ₃ |
| Oenanthsäure | C ₂₈ | H ₂₆ | O ₄ . |

Bei diesen letzteren beiden findet eine solche Substitution statt.