

X. *Ueber die Destillationsproducte der Stearinsäure;
von W. Heintz.*

Zu den Arbeiten, welche den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Stearinsäure und der der vermeintlichen Margarinsäure, wie man ihn bis zu meinen Untersuchungen über die Fette annahm, festzustellen dienten, gehört auch die von Redtenbacher ¹⁾ über die Destillationsproducte der Stearinsäure. Bis dahin wußte man zwar, aus den Untersuchungen von Chevreul ²⁾, daß sich bei der Destillation dieser Säure Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas und Wasser als Nebenproducte bilden, man nahm aber mit diesem Autor an, daß im Uebrigen die Stearinsäure unverändert überdestillire, daß sich nur Spuren einer öligen Substanz bilden, deren Natur Chevreul nicht ermittelt hat.

Redtenbacher fand zwar, daß in der That das bei gewöhnlicher Temperatur feste Destillationsproduct der Stearinsäure denselben Schmelzpunkt besitzt, wie die reine Stearinsäure, indessen schied er daraus eine Säure ab, die er für Margarinsäure hielt, deren Schmelzpunkt also bei 60° C. lag, während er darin außerdem einen anderen, festen, schwer schmelzbaren Körper (Schmelzpunkt 77° bis 82° C.) fand, den er als das Aceton der Margarinsäure, als Margaron betrachten zu dürfen glaubte. Endlich wies er darin einen flüssigen Kohlenwasserstoff nach, der aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Den höheren Schmelzpunkt des Destillationsproducts der Stearinsäure im Verhältniß zu dem der darin angenommenen Margarinsäure erklärt er durch den höheren Schmelzpunkt des Margarons. Er glaubt endlich aus seinen Versuchen
schlie-

1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 35, S. 54 bis 65*.

2) *Chevreul recherches sur les corps gras d'origine animale, Paris 1823 p. 25**.

schliessen zu dürfen, dafs aus 4 Atomen Talgsäurehydrat
 $C^{272} H^{272} O^{28}$

6 Atome Margarinsäure	$C^{204} H^{204} O^{24}$
1 Atom Wasser	$H^1 O^1$
1 Atom Margarin	$C_{33} H_{33} O^1$
1 Atom Kohlensäure	$C^1 O^2$
Kohlenwasserstoff	$C^{34} H^{34}$

entstehen.

Nach Redtenbacher sind die Destillationsproducte der Stearinsäure nicht mehr einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden. Nur Laurent und Gerhardt¹⁾ geben an, dafs die Stearinsäure unverändert destillirt werden könne, wenn man nur 15 bis 20 Grm. derselben der Destillation unterwirft und die Operation unterbricht, sobald das Destillat schwach bräunlich gefärbt erscheint.

Theils diese abweichende Angabe von Laurent und Gerhardt, theils der Umstand, dafs nach meinen Untersuchungen die vermeintliche Margarinsäure ein Gemisch von verschiedenen Säuren ist, veranlafste mich, die Producte der Destillation der Stearinsäure einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, um namentlich die Natur der Säure auszumitteln, welche im Destillat enthalten ist. Da aus den Untersuchungen von Redtenbacher bekannt war, dafs hiebei aufser dem festen Destillationsproduct auch ein flüssiges und ein gasförmiges entsteht, so verfuhr ich, um diese einzelnen Stoffe sogleich möglichst zu trennen, auf folgende Weise.

Ein gewöhnlicher Apparat zur Darstellung von Wasserstoffgas wurde mit dem Tubulus einer Retorte durch ein Gasleitungsrohr so luftdicht verbunden, dafs das letztere bis in die Mitte der Retortenkugel hineiragte. In der Retorte befanden sich sechs Loth chemisch reiner Stearinsäure. Sie wurde so auf ein mit einem kreisförmigen Loch versehenes Kupferblech gestellt, dafs nur ein kleiner Theil des Bodens derselben von der untergesetzten Berzelius'-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 273*.

schen Spirituslampe direct getroffen werden konnte. Hiedurch wurde die Ueberhitzung der sich in der Retorte ansammelnden Dämpfe vermieden. Der Retortenhals war luftdicht mit einer zweihalsigen Kugelvorlage verbunden, welche in eine während des ganzen Versuchs kochendes Wasser enthaltende Schale eingelegt war. Der zweite Hals der Kugelvorlage trug ein zweimal gebogenes Gasleitungsrohr, das in einen doppelt durchbohrten Kork eingeschoben war, welcher auf eine kleine Flasche aufgesetzt wurde. Die zweite Durchbohrung des Korks endlich trug wiederum ein Gasleitungsrohr, welches unter Quecksilber mündete.

Zuerst wurde der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt, um den Einfluß des Sauerstoffs bei der Operation zu vermeiden, und dann die Erhitzung der Stearinsäure begonnen. In der Vorlage sammelte sich namentlich das feste Destillationsproduct an, doch wie wir später sehen werden, war darin auch noch von dem flüssigen enthalten, in der Flasche fand sich nach Beendigung des Versuchs eine ölige oben aufschwimmende und eine wässrige Flüssigkeit; in den über Quecksilber aufgefangenen Gasen gelang es mit Leichtigkeit die Kohlensäure nachzuweisen. Wegen der Beimischung des aus dem Wasserstoffentwicklungsapparate stammenden Wasserstoffgases unterliefs ich es die Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs darzuthun. Die Autorität eines Chevreul genügt, um hierüber Gewißheit zu geben.

Da die Menge der öligen Flüssigkeit, welche sich über der wässrigen in dem Fläschchen angesammelt hatte, nur sehr gering war, und ich vermuthete, daß dies davon herrührte, daß der Kochpunkt derselben höher als 100° C. liege, so trug ich in das Wasser, worin die Kugelvorlage sich befand, allmählig immer mehr Chlorcalcium ein, wodurch es möglich wurde die Temperatur des Bades bis 150° C. und darüber zu steigern. Bei dieser Temperatur erhielt ich es, während fortwährend ein langsamer Wasserstoffstrom durch den Apparat getrieben wurde, so lange, bis nicht mehr merkliche Mengen der öligen Flüssigkeit über-

destillirten. So wurden etwa ein bis zwei Gramme dieser öligen Flüssigkeit gewonnen.

Jetzt wurde der Apparat auseinandergenommen. Es war das wäfsrige, das ölige, das feste Destillat und endlich der Rückstand in der Retorte zu untersuchen.

Das wäfsrige Destillat schied ich mechanisch von dem öligen. Es reagirte stark sauer, roch nach Essigsäure, hatte aber nebenbei den Geruch nach Buttersäure. Zugleich jedoch war der Geruch nach dem öligen Körper bemerkbar. Um daher diesen zu entfernen, neutralisirte ich die saure Flüssigkeit mit kohlen saurem Natron, dampfte sie bei gelinder Wärme zur Trockne ein, bis der Rückstand nicht mehr roch und versetzte die weifse Salzmasse mit wenig verdünnter Schwefelsäure. Jetzt trat der Geruch jener beiden Säuren rein hervor. Die Menge derselben war jedech sehr gering, so dafs es nicht gelingen konnte, diese beiden Säuren für sich rein darzustellen.

Darum neutralisirte ich die Masse von Neuem mit kohlen saurem Natron, dampfte wieder im Wasserbade zur Trockne und zog den Rückstand mit Alkohol aus. In der Lösung befand sich nun das essigsäure und buttersäure Natron, während das schwefelsäure und etwa überschüssig zugesetzte kohlen saure Natron ungelöst blieb. Die filtrirte Lösung wurde von Neuem zur Tröckne gebracht, dann in wenig Wasser gelöst, und nachdem sie zum Kochen erhitzt war, mit einer ebenfalls kochenden Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Hiebei färbte sie sich dunkel, indem sich eine kleine Menge eines schwärzlich grauen Niederschlags absetzte, wie diefs beim Erhitzen von essigsäurem Silberoxyd zu geschehen pflegt. Die noch heifs filtrirte Flüssigkeit war aber wasserklar und sonderte beim Erkalten kleine weifse Krystalle aus, welche auf einem Filtrum gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Das so gewonnene Silbersalz mußte eine Mischung von essigsäurem und buttersäurem Silberoxyd seyn. Um diefs noch entschiedener darzuthun, habe ich dieses

Salz, von dem ich nur eine sehr geringe Menge gewann, der Analyse unterworfen.

0,212 Grm. desselben lieferten 0,1215 Grm. Kohlensäure und 0,0384 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,1352 Grm. Silber.

Hieraus folgt folgende procentische Zusammensetzung desselben.

Kohlenstoff	15,63
Wasserstoff	2,01
Sauerstoff	18,59
Silber	63,77
	<hr/>
	100.

Diese Zusammensetzung liegt in der Mitte zwischen der des essigsauren und des buttersauren Silberoxyds, welche bestehen aus:

	Essigs. Silberoxyd.		Butters. Silberoxyd.	
Kohlenstoff	14,37	4 C	24,62	8 C
Wasserstoff	1,80	3 H	3,59	7 H
Sauerstoff	19,16	4 O	16,41	4 O
Silber	64,67	1 Ag	55,38	1 Ag
	<hr/>		<hr/>	
	100.		100.	

Nimmt man an, das Salz sey ein Gemisch von 8 Atomen essigsauren und 1 Atom buttersauren Silberoxyds gewesen, so müßte es bestehen aus:

Kohlenstoff	15,68	40 C
Wasserstoff	2,02	31 H
Sauerstoff	18,81	36 O
Silber	63,49	9 Ag
	<hr/>	
	100.	

Hiernach halte ich es für gewiß, daß sich unter den Producten der Destillation der Stearinsäure *Essigsäure* findet. Die Gegenwart der *Buttersäure* in derselben hat freilich nicht entschieden nachgewiesen nur höchst wahrscheinlich gemacht werden können.

Das ölige Destillat wurde mit Wasser gewaschen, um alle freie Säure zu entfernen, und durch ein Stück geschmolzenen Chlorcalciums entwässert. Es wurde dann in eine

kleine Retorte gegossen und im Sandbade noch einmal destillirt. .

Das Destillat war eine farblose, oder kaum gelbliche, dünnflüssige Flüssigkeit, welche den Geruch besafs, der sich verbreitet, wenn man fette Säuren der Destillation unterwirft. Bei einer Temperatur von 0° C. wurde sie noch nicht fest, und setzte auch keine Spur einer festen Substanz ab.

Bei der Analyse dieses öligen Körpers erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,284 desselben lieferten 0,874 Grm. Kohlensäure und 0,3624 Grm. Wasser.

II. Aus 0,3254 Grm. erhielt ich 1,002 Grm. Kohleensäure und 0,416 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	83,94	83,98
Wasserstoff	14,18	14,20
Sauerstoff	1,88	1,82
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Berechnet man die Resultate der Analysen dieses Körpers, welche von Redtenbacher ¹⁾ ausgeführt worden sind, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs, so sind die gefundenen Zahlen den von mir gefundenen fast vollkommen gleich. Redtenbacher fand nämlich darin:

	I.	II.
Kohlenstoff	83,99	83,95
Wasserstoff	14,08	14,18
Sauerstoff	1,93	1,87
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Redtenbacher giebt jedoch, da er sich zur Berechnung seiner Resultate des alten Atomgewichts des Kohlenstoffs (76,44) bedient, nur 0,7 bis 0,77 Proc. Sauerstoff darin an, hält daher diese Flüssigkeit für einen Kohlenwasserstoff. Wenn nun auch der Sauerstoffgehalt viel gröfser ist, so mufs man doch bei der Annahme bleiben,

1) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 35, S. 60*.

dafs der hauptsächlichste Bestandtheil dieses öligen Körpers ein Kohlenwasserstoff ist. Denn wollte man ihn für eine chemisch reine Substanz halten, und dafür eine Formel aufstellen, so würde sie sehr complicirt seyn, und sich nicht auf die der Stearinsäure zurückführen lassen. Am nächsten dürfte mit den gefundenen Zahlen die Formel $C^{70}H^{71}O$ übereinstimmen. Da man jedoch gewöhnlich bei der Analyse zu viel Wasserstoff erhält, so möchte ihnen die Formel $C^{70}H^{70}O$ ebenso gut anzupassen seyn

70 At. Kohlenstoff	84,17	70 At. Kohlenst.	84,34
71 At. Wasserstoff	14,23	70 At. Wasserst.	14,05
1 At. Sauerstoff	1,60	1 At. Sauerst.	1,61
	<u>100.</u>		<u>100.</u>

Hiernach liegt es nahe, dieses ölige Destillat für eine Mischung eines *Kohlenwasserstoffs* (C^mH^n) mit einem *Keton* (C^mH^nO) zu halten. Allerdings dürfte dieses letztere nicht das der Stearinsäure seyn, da es sich bei so niedriger Temperatur ($150^\circ C.$) überdestilliren liefs, sondern eins mit viel geringerem Kohlengehalt.

Das bei gewöhnlicher Temperatur feste Destillationsproduct, welches bei einer Temperatur von $150^\circ C.$ von dem allergrößten Theil des bei dieser Temperatur flüchtigen flüssigen Oeles befreit worden war, war fast vollkommen farblos, im geschmolzenen Zustande gelblich, und roch namentlich im geschmolzenen Zustande ähnlich wie das flüssige, ölige Destillationsproduct. In erstarrten Zustande erschien es vollkommen krystallinisch und bildete namentlich auf der Oberfläche lange Nadeln, wie das Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, welches bis dahin den Namen Margarinsäure getragen hat. Sein Schmelzpunkt lag bei $61^\circ,3 C.$, während Redtenbacher angiebt, dafs das Destillat der Stearinsäure, welches er bei seinen Versuchen erhielt, und welchem noch der flüssige Körper beigemischt seyn mußte, den ich sofort durch eine zweite Destillation geschieden hatte, bei derselben Temperatur oder bei nur um einen Grad niedrigerer, schmelze als die Stearinsäure selbst. Vielleicht rührt diefs davon her, dafs

ich die Retorte nur am Boden von der Flamme berühren liefs, während Redtenbacher sie wahrscheinlich ohne weiteren Schutz ihrer Seitenwände über der Spirituslampe erhitzt hat. Auf diese Weise mußten die schwerer flüchtigen und daher auch wohl schwerer schmelzbaren Destillationsproducte vollständiger verhindert werden, sich auf dem Wege zum Retortenhalse so abzukühlen, dafs sie in die Retorte zurückfließen konnten.

Um nun den sauren Bestandtheil dieses Theils der Destillationsproducte von den nicht sauren zu befreien, mischte ich denselben im geschmolzenen Zustande mit einem Gemisch von gebranntem Marmor, der durch Wasser in Kalkhydrat verwandelt worden war, und von etwas Alkohol anhaltend durch. Die erhaltene Kalkseife wurde in dem Aetherextractionsapparat, welchen Mohr in seinem Lehrbuch der pharmaceutischen Technik (2te Auflage S. 127) beschreibt, von den nicht sauren, in Aether löslichen Bestandtheilen befreit, dann mit Salzsäure so lange gekocht, bis die fette Säure sich als vollkommen klare Flüssigkeit ausgesondert hatte. So wurden etwa $\frac{3}{4}$ von der angewendeten Menge der Stearinsäure an saurem Destillationsproduct gewonnen.

Die so gewonnene Säure besafs nicht mehr das Ansehen der vermeintlichen Margarinsäure, sondern erschien wie vollkommen reine Stearinsäure, nur war sie nicht ganz so weifs, wie diese. Ihr Schmelzpunkt lag bei $68^{\circ},5$ C. war also nahe der der Stearinsäure. Hierin weichen meine Resultate von denen Redtenbacher's sehr ab, der auf diese Weise eine bei 61° C. schmelzende Säure erhalten hat, ich vermuthe, weil er vielleicht nicht chemisch reine Stearinsäure, sondern die der Stearinsäurefabriken zu seinem Versuche benutzt hat.

Die bei $68^{\circ},5$ C. schmelzende Säure wurde der Umkrystallisation unterworfen. Es zeigte sich bald, dafs derselben noch eine kleine Menge einer in Alkohol sehr schwer löslichen Substanz beigemischt war. Um diese zu scheiden, löste ich sie in etwa dem zwanzig bis dreissig-

fachen Gewicht heißen Alkohols auf und filtrirte die Lösung erst, als sie sich bis auf etwa 20° C. abgekühlt hatte. Auf dem Filtrum blieb jene Substanz mit etwas der Säure gemischt zurück. Zu dem Filtrat setzte ich noch ein gleiches Volum Alkohol, um, wenn von jener Substanz noch etwas in Alkohol gelöst geblieben seyn sollte, ihre Abscheidung bei fernerm Abkühlen zu verhindern. Die in der Kälte abgeschiedene Stearinsäure wurde ausgepresst. Sie schmolz genau bei 69°,2 C., und besaß alle Eigenschaften der reinen Stearinsäure. Durch ferneres Umkrystallisiren veränderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr, auch konnte sie durch partielle Fällung mit essigsaurer Magnesia nicht in Säureportionen geschieden werden, die in den Eigenschaften namentlich im Schmelzpunkt mit ihr selbst oder unter sich irgend wesentliche Verschiedenheiten gezeigt hätten. Die Hauptmasse des Destillationsproducts der Stearinsäure ist also unveränderte *Stearinsäure*.

Die Flüssigkeit, welche von der herauskrystallisirten Stearinsäure abgepresst worden war, wurde mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, worauf ein geringer Niederschlag entstand, der abfiltrirt und ausgepresst wurde. Die davon abgeschiedene Flüssigkeit wurde auf Zusatz von Wasser kaum merklich gefällt, enthielt also keine wesentliche Menge der Säure. Die Untersuchung der dadurch abgeschiedenen Substanz, die ausführlich zu beschreiben ich für überflüssig halte, lehrte, daß sie aus den Aetherarten der Stearinsäure und von Spuren anderer fetten Säuren bestand. Das Bleisalz wurde mit stark verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis die ausgeschiedene fette Säure eine klare Flüssigkeit bildete; diese Säure schmolz bei 63°,5 C., mußte also noch wesentliche Mengen Stearinsäure enthalten. In der That stieg ihr Schmelzpunkt durch das erste Umkrystallisiren auf 68° C. und durch ein zweites auf 69°,2 C. Durch ferneres Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht ferner.

Die alkoholischen Lösungen, welche von der bei 69°,2 C.

schmelzenden Säure abgepresst worden waren, wurden mit Kalihydrat unter stetem Wasserzusatz eingekocht, um die etwa durch das Erhitzen mit Alkohol in kleiner Menge gebildeten Aether zu zersetzen und dann die Kaliseife durch Salzsäure zersetzt. Die nun ausgeschiedene Säure schmolz bei 48—49° C. Die Quantität derselben war nur äußerst gering. Dennoch krystallisirte ich sie um. Die aus dem Alkohol beim Erkalten sich ausscheidende Säure schmolz bei 66° C., war daher ohne Zweifel zum größten Theil Stearinsäure. Die geringe Menge derselben machte die fernere Wiederholung dieser Operation unmöglich. Die Flüssigkeit aber, welche davon abgeschieden war, enthielt eine Säure, die, wie oben von allen beigemengten Aetherarten befreit, bei 43°,7 C. schmolz.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß bei der Destillation der Stearinsäure noch andere Säuren der Fettsäurereihe entstehen, jedoch in so geringer Menge, daß ihre Natur nicht hat ausgemittelt werden können. Jedenfalls müssen es Säuren seyn, die einen geringeren Kohlenstoffgehalt besitzen, als die Stearinsäure, deren Schmelzpunkt daher niedriger ist, als der der Stearinsäure. Da auch Buttersäure und Essigsäure bei der trocknen Destillation der Stearinsäure in geringer Menge entsteht, so ist wahrscheinlich, daß unter günstigen Umständen dabei Spuren aller der Säuren der Fettsäurereihe entstehen können, welche weniger Kohlenstoff enthalten, als die Stearinsäure. Ist dies der Fall, so müssen außerdem Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Art sich bilden, deren Zusammensetzung aber durch die Formel $C_n H_n$ ausgedrückt werden kann. Denn $C_{36} H_{72} O_4 - C_n H_n O_4 = C_{36-n} H_{72-n}$. Solch ein Kohlenwasserstoff ist der gasförmige, der von Chevreul bei der Destillation der Stearinsäure beobachtet wurde, so wie der flüssige, der noch mit einem Keton gemengt das leichtest flüchtige nicht saure Product der Stearinsäure ausmacht. Wir werden später sehen, daß Gründe für die Annahme vorhanden sind, daß auch fester Kohlenwasserstoff bei jener Destillation entstehe.

Der weiter oben (S. 279) erwähnte, beim Umkrystallisiren des sauren Destillationsproducts der Stearinsäure aus dem Alkohol sich zuerst aussondernde Körper, von dem nur eine geringe Menge vorhanden war, wurde, um ihn von der Stearinsäure zu befreien, in kochendem Aether aufgelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied er sich fast vollständig wieder aus. Er bildete kleine, feine, mikroskopische Blättchen, deren Form selbst bei stärkerer Vergrößerung unkenntlich war. Diese Substanz, die durch Filtriren, Auswaschen mit Aether und Pressen des Filtrums mit dem darauf gesammelten Niederschlage zwischen Fließpapier rein dargestellt werden konnte, bildet einen festen, sehr weissen perlmuttartig glänzenden Körper, schmilzt erst bei $87^{\circ},5$ C., und wird durch die geringfügigsten Umstände außerordentlich stark elektrisch. Will man sie von dem Papier lösen und in ein Glas schütten, so gelingt dieß nicht, weil die einzelnen Stücke durch das Verschieben auf dem Papier so stark gleichnamig elektrisch werden, daß, wenn eins davon an dem Rande des Glases hängen bleibt, das andere nicht folgen kann. In kaltem Aether ist diese Substanz fast unlöslich und selbst in kochendem löst sie sich nur schwer auf. Die Quantität dieser Substanz war zu gering, um sie näher untersuchen zu können. Ich hoffte mehr davon in dem Theil des Destillates der Stearinsäure zu finden, welcher durch Aether aus dem Kalksalz des sauren Theils desselben ausgezogen worden war.

Die ätherische Lösung, welche von der Verbindung des Kalks mit der fetten Säure abgeflossen war, setzte in der That beim Erkalten eine weiße Substanz ab, die der eben erwähnten, selbst unter dem Mikroskop betrachtet, ganz gleich erschien. Sie wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und gepreßt, worauf sie sich ganz so verhielt, wie jene. Ihr Schmelzpunkt lag bei $87^{\circ},5$ C., so daß an der Identität beider Körper nicht mehr gezweifelt werden kann. Die Menge dieser Substanz war jedoch ebenfalls äußerst gering, so daß sie, selbst wenn beide Portionen zu-

sammengebracht wurden, dennoch nicht zu einer Elementaranalyse genügte.

Als die Lösung, welche von dieser Substanz getrennt worden war, der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, schied sich allmählig eine andere, weisse, feste Substanz aus, die keinesfalls von dem bei $87^{\circ},5$ C. schmelzenden Körper ganz frei war und durch ihre weiche, fast schmierige Beschaffenheit darauf hindeutete, dafs sie ein Gemisch mehrerer Substanzen war. Die Quantität auch dieser Substanz war nur sehr gering, obgleich gröfser als die jenes Körpers. Ich durfte aber nicht hoffen, irgend einen Stoff in chemisch reinem Zustande daraus abzuscheiden. Deshalb unterliefs ich die fernere Untersuchung desselben.

Die von dieser Substanz abgepresste Flüssigkeit endlich wurde der ferneren Verdunstung überlassen, wobei eine Flüssigkeit zurückblieb, die erst bei einigen Graden über 0° C. fest und wenige Grade darüber wieder flüssig wurde. Auch diese Substanz war ein Gemisch mehrerer Substanzen. Um dies nachzuweisen wurde sie der fractionirten Destillation unterworfen. Der Kochpunkt der Flüssigkeit stieg ganz allmählig. Erst etwa bei 250° C. begannen sich aus derselben Dampfblasen zu entwickeln, aber erst bei 270° C. kam die Flüssigkeit in volles Kochen und nun stieg der Kochpunkt derselben allmählig, ohne dafs ein dauernder Stand des Thermometers hätte beobachtet werden können. Der Theil des Destillats, welcher zwischen 273° C. und 293° C. aufgefangen wurde, war farblos und flüssig, und wurde selbst bei niederer Temperatur (0° C.) nicht fest. Es setzten sich daraus nur einzelne blättrige Krystalle ab. Der zweite, zwischen 293° C. und 309° C. aufgefangene Theil desselben war zwar eben so farblos und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eben so flüssig als der erste, allein bei 0° C. wurde die Flüssigkeit scheinbar fest, indem sich eine grofse Menge grofsblättriger Krystalle daraus aussonderte, welche die Flüssigkeit zwischen sich so einschlossen, dafs letztere nicht

ausfliessen konnte. Der Rückstand endlich in der Retorte, der bei 309° C. nicht überdestillirt war, wurde schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fest. Bei so gemischter Natur der Flüssigkeit, die im Ganzen nur etwa ein Loth betrug, und bei der Indifferenz der Bestandtheile derselben war es unmöglich, letztere zu isoliren. Ich habe daher nur das letzte Destillat, welches zwischen 293° und 309° C. erhalten worden war, elementaranalytisch untersucht, um wenigstens zu erfahren, ob der procentische Gehalt der festen Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff grösser oder geringer ist, als der des bei niedrigster Temperatur erhaltenen Destillats, dessen Analyse schon S. 277 angeführt ist.

0,258 Grm. dieser Substanz lieferten 0,8036 Grm. Kohlenensäure und 0,3302 Grm. Wasser.

Aus 0,2068 Grm. derselben erhielt ich 0,6441 Grm. Kohlenensäure und 0,264 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung

	I.	II.
Kohlenstoff	84,95	84,94
Wasserstoff	14,22	14,17
Sauerstoff	0,83	0,89
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Die Resultate dieser Analysen zeigen, dafs mit dem höheren Schmelz- und Kochpunkt allerdings der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der nicht sauren Destillationsproducte wächst, aber doch nur sehr unbedeutend. Auch dieses Destillationsproduct darf als eine Mischung von Ketonen und von Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_m betrachtet werden, und der grössere Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt beweist entweder, dafs die Kohlenwasserstoffe darin vorwalten, oder dafs das Keton, welches sich darin befindet, reicher an Kohlenstoff und Wasserstoff ist. Da der Kochpunkt sich gesteigert, der Sauerstoffgehalt aber sich auf die Hälfte gegen den des leichtest flüchtigen öligen Destillats vermindert hat, so ist wahrscheinlich beides gleichzeitig der Fall.

Um endlich über die Substanzen Aufschluss zu erhalten, welche in der Retorte zurückgeblieben waren, löste ich den Rückstand in derselben, der schwarzbraun gefärbt war, in kaltem Aether auf. Dabei blieb eine nicht unbedeutende Menge ungelöst. Diese wurde auf ein Filtrum gebracht und abgepresst. Die ätherische Lösung setzte beim Verdunsten immer mehr eine feste Substanz ab, die so lange gesammelt wurde, bis endlich ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibender Körper zurückblieb. Die ganze Menge dieser festen Substanz, die braun gefärbt war, kochte ich jetzt mit einer grossen Masse Aether, worin sie sich endlich ganz mit brauner Farbe löste. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzte sich ein grosser Theil derselben, aber mit immer noch brauner Farbe wieder ab. Um diese Substanz zu entfärben, mischte ich sie, ohne sie von dem ebenfalls noch gefärbten Aether zu trennen, mit etwas frisch geglühter Knochenkoble und brachte nun den Aether wieder zum Kochen. Als ich ihn nun filtrirte, floss die Lösung vollständig wasserhell ab und beim Erkalten schied sich die Substanz vollständig farblos aus. Sie besafs alle Eigenschaften des aus den Destillationsproducten der Stearinsäure abgeschiedenen, bei $87^{\circ},5$ C. schmelzenden Körpers. Selbst unter dem Mikroskop konnte kein Unterschied bemerkt werden. Als sie filtrirt, mit Aether ausgewaschen und ausgepresst worden war, erschien sie ebenfalls, wie jene, nur dafs der Perlmutterglanz etwas geringer war, was wohl nur daher kommen mochte, dafs die Krystallblättchen sich hier kleiner und weniger ausgebildet ausgesondert hatten. Nur der Schmelzpunkt zeigte noch einen merklichen Unterschied. Er wurde bei $86^{\circ},5$ C. gefunden, während der jener Substanz bei $87^{\circ},5$ C. lag. Ich glaubte dieser Körper möchte noch nicht ganz rein seyn, und versuchte ihn durch Umkrystallisiren aus Aether zu reinigen. Allein obgleich diefs mehrfach wiederholt wurde, änderte sich der Schmelzpunkt doch nicht. Trotz der geringen Differenz im Schmelzpunkt glaube ich die bezeichneten Körper für identisch halten zu dürfen. Vielleicht war der

eine oder der andere derselben durch eine Spur einer Beimengung verunreinigt, die durch Umkrystallisiren sich nicht entfernen liefs.

Aus dem Rückstand in der Retorte erhielt ich von diesem Körper so viel, dafs ich ihn analysiren konnte.

0,1858 Grm. dieser Substanz lieferten 0,5653 Grm. Kohlensäure und 0,2334 Grm. Wasser.

Aus 0,1922 Grm. derselben erhielt ich 0,5848 Grm. Kohlensäure und 0,2396 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung dieses Körpers

	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
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Diese Substanz ist also das Stearon, dessen Existenz schon von Bussy ¹⁾ angegeben, von Redtenbacher ²⁾ wieder gelegnet worden ist. Es befindet sich unter den Destillationsproducten der Stearinsäure, jedoch nur in geringer Menge, weil es sehr schwer flüchtig ist und gewifs bei seiner Verflüchtigung zum Theil zersetzt wird. In gröfserer Menge findet man es in dem Rückstande in der Retorte, wenn man die Destillation nicht bis zu Ende führt. Nach Bussy schmilzt diese Substanz bei 86° C.

Die ätherische Lösung, aus welcher sich diefs Stearon abgesetzt hatte, wurde nun verdunstet. Es setzte sich daraus endlich noch ein fester, weifser Körper ab, der ganz die Eigenschaften desjenigen zu besitzen schien, welcher sich aus der ätherischen Lösung der nicht sauren Destillationsproducte beim Verdunsten abgeschieden hatte. Die Menge desselben war so gering, dafs er nicht weiter untersucht werden konnte. Nur so viel habe ich dargethan, dafs nur noch eine Spur einer festen fetten Säure in dieser Substanz enthalten war, in der sie doch enthalten seyn mußte, wenn

1) *Annales de Chimie et de Phys.* T. 53, p. 398; *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. 9, S. 269*.

2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 35, S. 59*.

sie überhaupt noch in dem Retortenrückstand gewesen wäre.

Die Flüssigkeit endlich, aus welcher sich die beiden Körper, von denen so eben die Rede gewesen ist, abgeschieden hatten, war stark braun gefärbt. Ich versuchte sie wie jene feste Substanz in ihrer ätherischen Lösung durch Thierkohle zu reinigen, allein ohne Erfolg. Die Menge dieser Flüssigkeit war nur gering, weshalb sie nicht näher untersucht werden konnte. Sie verhielt sich aber abgesehen von ihrer Farbe ganz ähnlich wie die, welche auf analoge Weise aus den nicht sauren Destillationsproducten gewonnen worden war, nur wurde sie etwas leichter fest.

Die Schlüsse, welche sich mit Sicherheit aus der vorstehenden Untersuchung ergeben, sind folgende:

1) Bei der trockenen Destillation der Stearinsäure destillirt der größte Theil dieser Säure unverändert über. Die vermeintliche Margarinsäure bildet sich dabei nicht.

2) Die Destillationsproducte derselben enthalten aber außerdem noch mehrere andere Säuren, worunter Essigsäure, wahrscheinlich auch Buttersäure, jedenfalls aber eine (oder mehrere (?)) flüchtige, der Buttersäure ähnlich riechende, mehr Kohlenstoff als die Essigsäure enthaltende, der Formel $C^2H^3O^2$ angehörende Säure, so wie vielleicht mehrere, jedenfalls aber wenigstens eine der festen fetten Säuren, wenn auch nur in sehr geringer Menge.

3) Zu den Destillationsproducten der Stearinsäure, welche nicht saure Eigenschaften besitzen, sind die Kohlenwasserstoffe zu zählen, welche theils in fester, theils in flüssiger, theils in gasförmiger Form bei jener Destillation abgeschieden werden. Sie scheinen alle der Formel C^2H^4 anzugehören. Ich habe wenigstens kein Zersetzungsproduct der Stearinsäure analysirt, mochte es von diesen Kohlenwasserstoffen enthalten oder nicht, welches nicht ebenso viel Aequivalente Kohlenstoff als Wasserstoff enthalten hätte.

4) Eine dritte Gruppe der Zersetzungsproducte der

Stearinsäure durch Hitze sind die Ketone, unter denen das Stearon ($C^{35}H^{35}O$ oder vielmehr $C^{70}H^{70}O^2$) entschieden nachgewiesen worden ist. Es scheint aber ebenso gewiß zu seyn, daß noch andere Körper dieser Gruppe darin vorkommen, denn das bei $150^\circ C.$ destillirte flüssige Oel, das noch fast 2 Proc. Sauerstoff enthielt, konnte unmöglich so viel Stearon enthalten, dessen Sauerstoffgehalt nur wenig über 3 Proc. beträgt, daß dadurch die Größe seines Sauerstoffgehalts erklärt werden könnte.

5) Endlich befinden sich unter den Destillationsproducten der Stearinsäure, wie dieß schon von Chevreul nachgewiesen und von Redtenbacher bestätigt worden ist, Wasser und Kohlensäure.

Wenn man sich nun die Aufgabe stellt, mit Hilfe der gefundenen Thatsachen eine Erklärung des Processes zu geben, durch welchen alle diese Körper entstehen, so wird man unwillkürlich auf den Gedanken geführt, daß bei der Destillation der Stearinsäure mehrere und zwar drei Prozesse neben einander herlaufen müssen. Der eine ist der Process der unveränderten Destillation der Stearinsäure, der zweite giebt Anlaß zur Bildung der Kohlenwasserstoffe und der Säuren der Reihe $C^nH^nO^2$, die weniger Kohlenstoff enthalten als die Stearinsäure, durch den dritten endlich entstehen die Kohlensäure, das Wasser und das Stearon, welches, indem es bei der hohen Temperatur, bei welcher es überdestilliren würde, größten Theils zersetzt wird, in Kohlenwasserstoffe und andere Ketone zerfällt.

Die Formeln, durch welche diese verschiedenen chemischen Prozesse anschaulich gemacht werden können, sind folgende:

