

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Zur Kenntnis der Thrane und des Walrathhöles

Halperin, Isaak

Karlsruhe, 1895

[urn:nbn:de:bsz:31-275723](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275723)

III, 34

Halperin, Isaak
(1895)

(T.H. 2109)

2
L

Sibl, Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften

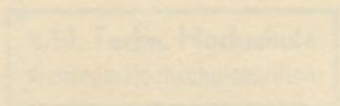


Seinen theuern Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.



Seinen theuern Eltern

in Liebe und Dankbarkeit



von Verfass.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Hofrath Professor Dr. H. Bunte im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die werthvollen Rathschläge, die er mir während meiner Arbeit sowohl als auch meiner ganzen bisherigen Studienzzeit stets in reichem Maasse zu Theil werden liess.

Mit Freuden ergreife ich auch die Gelegenheit, um dem Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie dem Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff und Herrn Professor Dr. H. Kast für das mir während meiner Studienzzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.

Vorliegende Arbeit wurde bei Veranstaltung
und unter Leitung des Herrn Hofrats Professor
Dr. H. Kast im chemisch-technischen Labor-
torium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe
ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, diesem
meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle
meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die
freundliche Unterstützung und die wertvollen Rath-
schläge die er mir während meiner Arbeit sowohl
als auch meiner ganzen bisherigen Studienzeit stets
in reichem Masse zu Theil werden liess.

Mit Freuden erziele ich auch die Gelegenheit
an dem Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr.
C. Engel, sowie dem Herrn Professor Dr. E.
Dieckhoff und Herrn Professor Dr. H. Kast für
das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohl-
wollen bestens zu danken.

Einleitung.

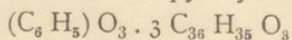
Die Benutzung der Fette und Oele für medizinische und technische Zwecke ist seit den ältesten Zeiten im Gebrauch. Aber trotz dieser praktischen Anwendungen der Fette war bis Ende des vorigen Jahrhunderts über die chemische Zusammensetzung derselben nichts bekannt. Lavoisier nahm die erste Elementaranalyse des Baumöles vor und fand in Folge einer irrthümlichen Berechnung 78,9% Kohlenstoff und 21,1% Wasserstoff. Er hielt daher dieses Oel für einen Kohlenwasserstoff.

Erst im Jahre 1813 gelang es dem französischen Chemiker Chevreul, Klarheit in dieses Capitel der organischen Chemie zu bringen, indem er die Constitution der Fette und den Prozess der Verseifung richtig erkannte. Die Ergebnisse seiner mit unermüdlichem Fleisse ausgeführten Arbeit, die zu vielen weiteren Entdeckungen Anlass gab, vereinigte er im Jahre 1823 in seinem Werke: »Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale«.

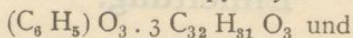
Der damaligen dualistischen Theorie gemäss fasste Chevreul die Fette als Salze, analog den anorganischen Salzen, auf: als Basis der Fette nahm man nach Berzelius das hypothetische dreibasische Radical Lipyloxyd $\equiv (C_6 H_5) O_3$ an, welches beim Zersetzen des Fettes mit

Natron oder Kali im Augenblicke des Freiwerdens Wasser aufnehmen und Lipyloxydhydrat oder Glycerin $(C_6 H_5) O_3 \cdot 3 HO$ bilden sollte. Es sind also nach der früheren Theorie:

Stearin = stearinsurem Lipyloxyd =



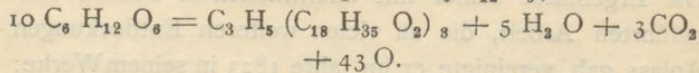
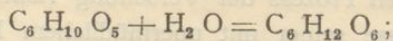
Palmitin = palmitinsurem Lipyloxyd =



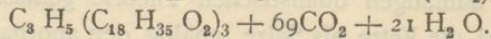
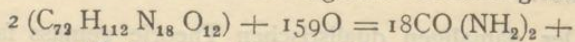
Olein = ölsaurem Lipyloxyd = $(C_6 H_5) O_3 \cdot 3 C_{36} H_{33} O_3$.

Im Jahre 1822 äusserte Chevreul die Ansicht, dass die Fette nicht salzartige, sondern den zusammengesetzten Aethern oder Estern entsprechende Verbindungen seien. Er fand auch zuerst, dass die Fette beim Behandeln mit Kalium oder Natriumhydrat Salze der Fettsäuren und Alkohole oder Glycerin bilden, welche Ermittlung für die weiteren Untersuchungen der Fette von grosser Wichtigkeit war.

Was die Bildung der Fette in lebenden Organismen betrifft, so gibt es gegenwärtig verschiedene Theorien, von denen die wichtigsten die von Liebig und von E. Voit sind. Liebig nimmt an, dass die Bildung des Fettes im Thierreiche eine Umwandlung der Kohlenhydrate der Nahrung ist, entsprechend den Formeln:



Nach Voit entsteht es aus dem Eiweiss, das bei dem Stoffwechsel im Sinne folgender Gleichung zerfällt:



Es sind fast ausschliesslich die gelösten Eiweissstoffe, welche im Körper durch Oxydation in Fett, Kohlensäure und Wasser gespalten werden, während

Kreatin, Harnstoff etc. als Nebenprodukte auftreten. Der bei diesem Prozesse gebildete Harnstoff wird aus dem Blute durch die Nieren entfernt und mit dem Urin abgeschieden, während das Fett zur Vermehrung des Körperfettes dient. Obwohl für diese Hypothese viele Thatsachen sprechen, kann dieselbe nicht als allgemein gültig bezeichnet werden, da meistens weit grössere Mengen von Fett gebildet werden, als selbst unter günstigen Umständen aus im lebenden Organismus sich zersetzenden Eisweiss entstehen können. Ausserdem lassen uns beide Erklärungen über die Ursachen der Fettbildung gänzlich im Dunkeln, da es nicht möglich ist, ausserhalb des Körpers aus Kohlenhydraten, oder aus Eiweis Fett synthetisch darzustellen.

Die Thrane, flüssige Fette der Meerthiere (Fische), bilden eine besondere Klasse der Fettkörper. Ihre Wichtigkeit für die Technik ist in den letzten Jahren erheblich gestiegen, wovon die jährlich zunehmende Einfuhr ein deutliches Bild gewährt. Der vermehrte Consum erstreckt sich naturgemäss wesentlich auf diejenigen Thrane, welche in der Seifenfabrikation sowie in der Gerbeindustrie verwendet werden, während die Einfuhrmengen der Medicinalthrane keine wesentlichen Veränderungen aufweisen. Im Nachfolgenden sind die Zahlen für den Import der für die Industrie wichtigen Japanthrane nach Deutschland aus den letzten Jahren — berechnet in Mtr.-Ctr. — zusammengestellt:

1890: 76667; 1891: 82092; 1892: 87687; 1893: 115038; 1894: 121100.¹

Die Zufuhr von Japanthran hat sich also im Laufe von vier Jahren fast verdoppelt.

¹ Chem. Zeit. 1895 3 Seite 44.

Die zunehmende Wichtigkeit der Thrane für die Industrie liess es wünschenswerth erscheinen, über ihre chemische Natur genauer unterrichtet zu sein. Ich habe deshalb die analytischen Constanten einer Reihe von Thranen theils controlirt, theils neu bestimmt.

Die Thrane unterscheiden sich von den anderen Fetten und Oelen hauptsächlich in zweierlei Hinsicht: einerseits werden sie durch salpetrige Säure nicht in Elaïdin verwandelt — sie sind also keine Oelsäureglyceride, — andererseits trocknen sie nicht — sie sind also auch keine Leinölsäureglyceride. Ausserdem weichen die meisten Thrane von allen übrigen Oelen dadurch ab, dass sie Jod und Brom in organischen Verbindungen, über deren nähere Natur allerdings noch gar nichts bekannt ist, enthalten. Diese Elemente lassen sich deutlich in den aus den Thranen dargestellten Seifen nachweisen.

Die Gewinnung der einzelnen Thrane geschieht auf verschiedene Weise und auch von verschiedenen Meerthieren. Der Leberthran, der eine grosse Rolle in der Medicin spielt, wird aus den Lebern des Kabliau, Stockfisches und Dorsches dargestellt. Die Lebern dieser Fische werden zunächst ausgeschnitten, von Blut befreit, in hohe Fässer, welche in der oberen Hälfte, in der Mitte und in der Nähe des Bodens je einen Hahn haben, gebracht und dann der Sonne ausgesetzt. Man erhält eine hellgelbe Flüssigkeit, welche unter dem Namen »hellblanker Leberthran« — *Oleum jecoris album* oder *flavum* — bekannt ist. Die klarsten und deshalb werthvollsten Antheile werden durch den obersten Hahn abgelassen; danach wird der Deckel mit Steinen beschwert und ein etwas trüberer Thran durch den Druck aus den unteren Hahnen herausgepresst. Die gepresste Masse erwärmt sich beim Stehen und scheidet ein weiteres

Quantum eines kastanienbraunen Thrans ab, welcher »braunblanker Leberthran« — *Oleum jecoris Sulfuscum* — genannt wird und durch den untersten Hahn entfernt wird. Der nunmehr verbleibende Rückstand wird in eisernen Gefäßen ausgekocht und liefert noch eine kleine Menge eines minderwerthigen Thranes, der als »brauner Leberthran« — *Oleum jecoris fuseum* — im Handel bezeichnet wird.

Der Leberthran wird hauptsächlich in Norwegen, (insbesondere in Bergen), Neufundland und Schottland gewonnen.

Die Walthrane werden durch Auskochen des Speckes der Wale in eisernen Kesseln oder durch Auspressen desselben gewonnen und tragen je nach der Art der Darstellung verschiedene Namen.

Die Robbenthane werden aus dem Specke der Robben dargestellt. Der Speck wird in Behälter gebracht, deren Boden aus starken Brettern besteht und deren Seitenwände aus dicht nebeneinanderstehenden hölzernen Stäben gebildet sind. Unter jedem Behälter befindet sich ein etwas größeres hölzernes Reservoir, welches zur Aufnahme des durch die Zwischenräume der Stäbe des Behälters fließenden Thranes dient. Ein Theil des Thranes sickert im Laufe von 2 bis 3 Monaten aus dem Speck aus und bildet die bessere Handelsqualität. Eine geringere Qualität wird aus dem zurückbleibenden Speck durch Auskochen gewonnen und als gekochter Thran bezeichnet.

Im Jahre 1843 hat de Jongh¹ eine Arbeit über den Leberthran geliefert. Er untersuchte drei Thransorten: braunen, braunblanken und blanken Leberthran und kam zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnissen:

¹ Lieb. Ann. 1843. 48 pg. 362.

	brauner	blank- brauner	blanker
Oelsäure mit brauner Materie (Gaduin) und zwei nicht untersuchte Stoffe	69,78	71,76	74,03
Margarinsäure	16,14	15,42	11,76
Glycerin	9,71	9,07	10,18
Buttersäure	0,16	„	0,04
Fellensäure, Cholinsäure mit etwas Margarin, Olein, Bilivulvin . .	0,30	0,06	0,04
Bilivulvin, Bilifellensäure mit zwei anderen (verschiedenen) eigenthümlichen Stoffen	0,88	0,44	0,27
Eigenthümliche in Alkohol von 30° lösl. Materie	0,04	0,01	0,006
Eigenthümliche, weder in Wasser, Alkohol, noch in Aether lösliche Materie	0,005	0,002	0,001
Jod	0,03	0,04	0,04
Chlor mit etwas Brom	0,08	0,16	0,15
Phosphorsäure	0,05	0,08	0,09
Schwefelsäure	0,01	0,08	0,07
Phosphor	0,007	0,01	0,02
Kalk	0,08	0,17	0,15
Magnesia	0,004	0,012	0,008
Natron	0,02	0,07	0,05

de Jongh fand, dass das Jod, welches in jedem echten Thran sich findet, nur durch Verseifung und Veraschung der gewonnenen Seifen etc. erhalten werden kann.

Die Existenz der eigenthümlichen organischen Säuren, welche de Jongh neben Oelsäure, Margarinsäure und

Buttersäure aufgefunden zu haben vermeinte, ist jedenfalls eine recht zweifelhafte.

Salkowski¹ untersuchte auch drei Sorten von Leberthran und erhielt folgende Resultate: 1. Die gewöhnliche Angabe, der Leberthran enthalte eine beträchtliche Menge der Glyceride niederer Fettsäuren, zum Beispiel Valeriansäure hat für heutzutage im Handel vorkommende Medicinalthrane keine Geltung mehr. Vermuthlich enthielten die Leberthrane auch früher solche Glyceride nicht, sondern freie flüchtige Fettsäuren; dass solche im Leberthran sich finden, erklärt sich daraus, dass früher faule Lebern zur Darstellung der Thrane verwendet wurden, und dass das Eiweiss der Leber bei der Fäulniss erhebliche Mengen flüchtiger Fettsäuren liefert. 2. Der Leberthran enthält relativ nicht unbeträchtliche Mengen von Cholesterin, jedenfalls viel mehr als die anderen Thierfette, und zwar durchschnittlich etwa 0,3% reines Cholesterin. 3. Der Leberthran enthält Cholesterin und die pflanzlichen Oele Phytosterin als unverseifbares Fett. Cholesterin also, wo es vorkommt, charakterisirt das betreffende Oel als ein thierisches, Phytosterin als ein pflanzliches. Es giebt aber auch cholesterinfreie Fette und Oele.

Ferner untersuchte Salkowski¹ einige Sorten von hellgelben — mit einer Ausnahme — Norweger Leberthran auf ihren Gehalt an freien Fettsäuren und erhielt folgende Ergebnisse:

Herkunft der Thrane	Procentgehalt an freien Fettsäuren auf Oelsäure berechnet
Jensen (Originalflasche)	{ 0,41 0,41
Tempel (Originalflasche)	{ 0,32 0,31

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie 1887, 26, S. 563.

Herkunft der Thrane	Procentgehalt an freien Fettsäuren auf Oelsäure berechnet
Boschin (Originalflasche)	{ 0,68 0,69
Peter Möller (Originalflasche)	{ 0,33 0,33
Lampe, Kaufmann & Comp. in Berlin	{ 0,41 0,42
Gehe in Dresden	{ 0,37 0,37
Merk in Darmstadt	{ 0,25 0,24
Friedländer'sche Apotheke in Berlin.	{ 6,53 6,50

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die guten Handelssorten nur ganz unbedeutende Quantitäten von freien Fettsäuren enthalten. Nur der dunkelgelb gefärbte Thran machte eine Ausnahme, indem er 6,5% freier Fettsäuren lieferte.

Die von Gautier und Mourgues¹ im Leberthran nachgewiesenen ca. 0,035 bis 0,050% organischen flüchtigen Basen und zwar Butylamin, Isoamylamin, Hexylamin und Dihydrolutidin, ferner die nicht flüchtigen Basen Morrhuin und Aselin und eine stickstoffhaltige Säure die Morrhuinsäure, sind nach Fahrion² als Verunreinigungen der Thrane und also als keine unterscheidenden Merkmale der Thrane von den übrigen Fetten aufzufassen. Für diese Behauptung spricht schon die von Gautier und Mourgues mitgetheilte Beobachtung, dass im hellen Thran die oben erwähnten stickstoffhaltigen Körper sich nicht finden. Die Thrane sind, wie alle anderen thie-

¹ Chem. Zeitung 1888 Rep. II. Sem. 208, 321, oder Compt. rend. 1888, 107, 254, 626 und 740.

² Zeitschrift für angew. Chemie 1891, S. 446.

rischen und pflanzlichen Fette, im reinen Zustande von Stickstoff frei.

Ueber die Zusammensetzung der Thrane ist noch wenig bekannt. Fast in allen Lehrbüchern¹ findet sich die Angabe, dass die Thrane Glyceride der Physetölsäure seien. Diese Annahme stützt sich ausschliesslich auf die Untersuchungen von Hofstädter, welcher die Physetölsäure als einen Bestandtheil des Walrathöles erkannt hat. Nun ist einerseits das Walrathöl kein Thran im eigentlichen Sinne, sondern ein flüssiges Wachs, denn es besteht zum grössten Theil nicht aus Glyceriden der Fettsäuren, sondern aus Estern einatomiger Fettalkohole, vornehmlich Cetylalkohol ($C_{16}H_{33}.OH$) und Dodecylalkohol ($C_{12}H_{25}.OH$); andererseits bildet die Physetölsäure nach Hofstädter's eigener Angabe nur einen untergeordneten Bestandtheil des Walrathöles. Die Annahme, dass die Thrane Glyceride der Physetölsäure seien, ist darum eine ganz willkürliche. Nach den Untersuchungen von Fahrion² muss man sie sogar als eine durchaus unwahrscheinliche bezeichnen, denn es gelang ihm bei einer Reihe von Versuchen, die mit verschiedenen Thranen angestellt wurden, niemals dieselbe aufzufinden. Er erhielt stets statt der festen Physetölsäure, die nach Hofstädter einen Smp. von $30^{\circ}C.$ hat, eine flüssige Fettsäure, die er Jecorinsäure nannte. Wenn die Physetölsäure überhaupt in den Thranen vorkommt, so muss dieselbe, wie Fahrion meint, noch von einer oder mehreren anderen ungesättigten Säuren begleitet sein, wie aus der Jodzahl der Thrane hervorgeht; diese letztere schwankt, wie Fahrion durch eine grosse Zahl von Bestimmungen gefunden hat, im Allgemeinen zwischen 100

¹ Schädler, Technologie der Fette und Oele I. Th. u. a.

² Chem. Zeitung 1893 S. 521 u. 685.

und 200, liegt aber meist zwischen 130 und 160, während dem Triglycerid der Physetölsäure die Jodzahl 94,9 zukommt.

Was die Physetölsäure betrifft, so wurde sie im Jahre 1854 von Hofstädter¹ im Walrathöl aufgefunden. Das zu dieser Untersuchung verwendete Walrathöl stellte sich Hofstädter selbst in der Weise dar, dass er den Kopf eines Pottwals (*Physeter macrocephalus*, daher der Name Physetölsäure) der Sonnewärme aussetzte und das ausfliessende Fett, welches eine grosse Menge Walrath enthielt, durch Filtriren und durch Absetzen vom Walrath befreite. Das verbleibende Walrathöl erstarrte fast vollständig bei 0°.

Das Verfahren, nach welchem Hofstädter zu der Entdeckung der Physetölsäure kam, beruht auf der Eigenschaft des Bleisalzes der Oelsäure und ihrer Homologen im Aether sich aufzulösen, während die Bleisalze der Palmitinsäure und Stearinsäure unlöslich sind.

Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt: Das Walrathöl wurde mit Kalilauge im Ueberschusse verseift, die durch Aussalzen gereinigte Seife in kochendem Alkohol gelöst, filtrirt, der Alkohol abdestillirt und die Masse mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde an der Luft getrocknet und mit Aether geschüttelt, wobei sich das ölsäure bzw. physetölsäure Blei, neben Aethyl ($C_{18}H_{38} \cdot OH$) und unverseifbarem Fett auflösten, und die Bleisalze der Palmitinsäure und Stearinsäure zurückblieben. Von dieser Lösung wurde der Aether zum Theil abdestillirt, das Bleisalz mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren abgehoben und mit einer Lösung von Chlorbaryum und Ammoniak versetzt. Nach-

¹ Lieb. Ann. 91, S. 177 oder Wiener acad. Berichte 1854, 12, S. 765.

dem das gebildete Barytsalz gehörig gewaschen und im Vacuum getrocknet war, wurde es, um das anhängende unverseifbare Fett zu entfernen, mit kaltem Aether geschüttelt, hierauf mit Alkohol von 93% ausgekocht und heiss filtrirt. Beim Abkühlen fiel der ölsaure bezw. physetölsaure Baryt als weisses Pulver heraus. Derselbe wurde getrocknet, noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, abermals getrocknet und mit Weinsäure zersetzt.

Die auf diese Weise erhaltene Fettsäure, die Hofstädter Physetölsaure nennt, ist farb- und geruchlos, ihr Schmelzpunkt liegt bei 30° C., Erstarrungspunkt bei 28° C; auf 100° C erwärmt, verändert sie sich: sie nimmt Sauerstoff auf, wird gelblich gefärbt, thranig riechend, und hat dann einen Schmelzpunkt von 26,5° C. Bei der Einleitung von salpetriger Säure verwandelt sie sich nicht, wie die Oelsäure, in die Elaïdinsäure ($C_{18}H_{34}O_2$), eine der Oelsäure isomere Fettsäure. Die Physetölsaure ist mit der im Erdnussöle von Gössman und Scheven¹ gefundenen Hypogäasäure isomer, steht in demselben homologen Verhältnisse zur Oelsäure, wie die Palmitinsäure zur Stearinsäure, d. h. sie unterscheidet sich von ihr durch $2CH_2 = C_2H_4$ und hat nach Hofstädter die Formel $C_{16}H_{30}O_2$.

Da die Physetölsaure seit ihrer Entdeckung von Hofstädter im Walrathöle, meines Wissens, bis jetzt noch nicht genau untersucht wurde, so stellte ich mir dies, sowie die Untersuchung des Walrathöles selbst, zur Aufgabe.

Diesem hauptsächlichlichen Theil der Arbeit lasse ich die Untersuchungen einiger Thran-Sorten vorangehen.

¹ Lieb. Ann. 94, S. 230.

I.

Untersuchungen über einige Thrane.

Die zur Untersuchung verwandten Thrane wurden von der Firma Tietgens und Robertson in Hamburg geliefert und tragen den Namen: Brauner Walthran, hellgelber Haifischthran, gelber Japanthran, röthlichtrüber Japanthran, heller Dorschleberthran, weisser Neufundländer Thran, Drei-Kronen-Thran, brauner Sejthran, gelber Robbenthran, gelbblanker Sardinenthran und braunblanker Sardinenthran. (Ordnung der Thrane nach ihrer Jodzahl. Seite 27.)

Eigenschaften der Thrane.

1. Der braune Walthran hat eine dunkelbraune schmutzige Farbe, einen widrigen Geruch und röthet Lacmuspapier. Sein spec. Gew. beträgt 0,935 bei 17° C. (nach Allen 0,9307) und sein Erstarrungspunkt liegt bei 0° C.

2. Hellgelber Haifischthran. Seine Farbe ist hellgelber; hat einen schwachen eigenartigen Geruch. Sein spec. Gew. ergab sich bei 19° C. zu 0,910. Er beginnt bei -8° C. zu erstarren. Das hohe spec. Gewicht (das spec. Gew. des Haifischthranes liegt gewöhnlich zwischen 0,870 und 0,875) kann nicht als Beweis dienen, dass der Haifischthran mit anderen Fetten gefälscht

ist, wie Schädler meint.¹ Einige Marken Haifischthran haben, auch wenn sie ganz rein sind, gelegentlich das spec. Gewicht 0,920—0,925. Dies rührt, wahrscheinlich, davon her, dass an den einzelnen Gewinnungsorten die Lebern verschiedener Fischarten verarbeitet werden.²

3. Der gelbe Japanthran ist bräunlich gelb und besitzt einen unangenehmen Geruch; er röthet Lacmuspapier. Das spec. Gew. beträgt 0,918 bei 17° C. und der Erstarrungspunkt liegt bei +3° C. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure bildet er eine braune schmierige Masse.

4. Röthlichtrüber Japanthran. Seine Farbe ist dunkelbraun; er besitzt einen unangenehmen säuerlichen Geruch und reagirt sauer. Sein spec. Gew. beträgt 0,927 bei 17° C. und sein Erstarrungspunkt liegt bei +4° C.

5. Der helle Dorschleberthran hat eine goldgelbe Farbe und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch. Er reagirt schwach sauer. Sein spec. Gew. beträgt 0,925 bei 19° C. und sein Erstarrungspunkt liegt bei -1° C. Mit concentrirter Schwefelsäure nimmt dieser Dorschleberthran erst eine dunkelrothe, dann eine braune Farbe an.

6. Weisser Neufundländer Thran. Die Farbe ist hellgelblich. Er ist fast geruchlos und reagirt schwach sauer. Sein spec. Gew. beträgt 0,925 bei 19° C.; bei +2° C. erstarrt er zum Theil. Mit conc. Schwefelsäure färbt er sich röthlich braun.

7. Der Drei-Kronen-Thran ist eine Mischung verschiedener Thrane. Seine Farbe ist dunkelgelb; er röthet schwach Lacmuspapier und hat einen unangenehmen

¹ Schädler, Technologie der Fette und Oele I. B.

² Muspratt's Theor., prakt. und analyt. Chem. III. Band, S. 683.

Geruch. Das spec. Gew. ergab sich bei 19°C . zu 0,925, und der Erstarrungspunkt liegt bei $+2^{\circ}\text{C}$. Mit conc. Schwefelsäure gibt er eine dunkelbraune klebrige Masse.

8. Brauner Sejthran. Seine Farbe ist dunkelbraun; er besitzt einen eigenthümlichen, sehr unangenehmen Geruch und reagirt sauer. Das spec. Gew. ergab sich bei 17°C . zu 0,932 und sein Erstarrungspunkt liegt bei 0°C .

9. Gelbblanker Robbenthran. Dieser Thran hat eine dunkelgelbe Farbe und einen sehr unangenehmen Geruch, reagirt sauer und nimmt mit conc. Schwefelsäure erst eine röthlich braune Farbe an, die allmählich dunkler wird. Sein spec. Gew. beträgt 0,925 bei 17°C .; er erstarrt schon bei $+3^{\circ}\text{C}$.

10. Gelbblanker Sardinenthran. Hat eine goldgelbe Farbe und einen eigenartigen heringähnlichen Geruch. Er röthet Lacmuspapier sehr schwach. Sein spec. Gew. beträgt 0,931 bei 17°C .; erstarrt theilweise bei -2°C .

11. Braunblanker Sardinenthran. Farbe ist braunroth und Geruch wie der des vorigen Thranes; er reagirt viel saurer als der vorige. Sein spec. Gew. ist 0,935 bei 17°C .; sein Erstarrungspunkt liegt bei $+1^{\circ}\text{C}$. Mit conc. Schwefelsäure gibt er eine schwarze Masse.

Die chemischen Untersuchungen der Thrane.

Ein Fett ist vornehmlich charakterisirt durch seine Verseifungszahl, Säurezahl, Aetherzahl und Jodzahl. Die Verseifungszahl dient als Mass für die Sättigungscapacität der gesammten Fettsäuren, die Säurezahl als

Mass für den Gehalt an freien Fettsäuren, die Aetherzahl oder Esterzahl gibt den Gehalt an Neutralfett (d. h. Triglyceriden und anderen Fettsäureestern) an und endlich die Jodzahl den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren.

Die Bestimmung der Verseifungszahl, d. h. die Ermittlung der Menge Kali in Milligrammen, welche zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett erforderlich ist, ist als Prüfungsmethode für Fette zuerst von J. Köttsdorfer¹ angewendet worden; die Verseifungszahl heisst deshalb auch Köttsdorfer'sche Zahl. Die Säurezahl gibt die Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten oder die Anzahl Milligramme Kalihydrat für 1 g Fett an, welche zur Neutralisirung der in einem Fette vorhandenen freien Fettsäuren verbraucht wird.

Die Aetherzahl oder Esterzahl gibt an, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Verseifung eines g neutralen Fettes nothwendig ist. Die Untersuchung der Thrane wurde in folgender Weise ausgeführt.

I. Herstellung einer alkoholischen Kalilauge von bestimmtem Gehalt.

Ca. 30 g chem. rein. Kalihydrat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, auf 1 Liter mit 99^o/_oigem Alkohol verdünnt und einen Tag absetzen gelassen. Der Titer dieser alkoholischen Kalilauge wurde vor jeder Versuchsreihe mit annähernd $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure neu bestimmt (1 ccm HCl = 0,021924 g Kalihydrat), da die alkoholische Kalilauge ihren Titer sehr rasch ändert; als Indicator diente alkoholische Phenolphthaleinlösung.

¹ Zeitschrift für analytische Chemie 1879, 199.

Da die Verseifungszahl der Fette, welche freie Fettsäure enthalten, als die Summe der Säurezahl und der Aetherzahl betrachtet werden kann, so wurden nur die beiden letzteren bestimmt.

II. Bestimmung der Säurezahl.

1—2 g Fett wurden in einem kleinen Kölbchen in ca. 50—60 ccm Alkohol gelöst, diese Lösung mit 2 bis 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und von der alkoholischen Kalilauge so viel aus einer Bürette in der Kälte zugesetzt, dass eine bleibende Rosafärbung eintrat. Aus der verbrauchten Menge alkoholischer Kalilauge und der angewandten Menge des Fettes ergab sich die gesuchte Säurezahl.

III. Bestimmung der Aetherzahl.

Das mit alkoholischer Kalilauge neutralisirte Fett wurde mit weiteren 25 ccm dieser Lauge versetzt, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum schwachen Sieden 1 Stunde erhitzt und dann mit der $\frac{1}{2}$ n. Salzsäure die überschüssige Kalilauge zurücktitrirt. Die Differenz zwischen der angewandten und der durch Zurücktitriren gefundenen Anzahl Milligramme KOH wurde auf 1 g Fett berechnet.

Die Verseifungszahl der Fette ist, wie oben erwähnt, der Summe der Säurezahl und der Aetherzahl gleich.

Beispiel. Für 1 g heller Dorschleberthran sind 0,82 ccm Kalilauge verbraucht worden, von welcher 1 ccm 0,02298 g KOH enthält, somit ist die Säurezahl

$$S = \frac{0,02298 \cdot 8,82}{1} \cdot 1000 = 18,8.$$

Dann wurden noch 20 ccm Kalilauge zugesetzt und zum Zurücktitriren 13,56 ccm HCl verbraucht. 1 ccm

HCl = 0,954 ccm KOH; 13,56 ccm HCl = $0,954 \times 13,56 = 12,936$ ccm KOH; somit wurde zur Verseifung 20 — 12,936 = 7,064 ccm KOH verbraucht. 1 ccm KOH enthält 0,0228 g KOH; $0,02298 \times 7,064 = 0,16241$ g oder 162,4 mg.

Somit ist die Aetherzahl 162,4. Verseifungszahl = Säurezahl + Aetherzahl oder $18,8 + 162,4 = 181,2$.

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl resp. der Aetherzahl der Thrane musste das Fett ziemlich lange am Rückflusskühler gekocht werden, bis sich alles verseifbare Fett zersetzt hatte. Zu einer Probe von hellgelbem Haifischthrane wurde alkoholische Kalilauge und 2—3 Tropfen Phenolphtaleinlösung zugesetzt; die Rosa-färbung verschwand erst nach $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen. Daraus ergibt sich, dass für die Zersetzung schwerverseifbarer Thrane das von Benedikt¹ empfohlene halbstündige Kochen mit Kalilauge nicht immer ausreicht.

Die gefundenen Resultate sind in der folgenden Tabelle unter 1 bis 11 wiedergegeben. Zum Zwecke des Vergleiches sind unter No. 12 bis 17 die Resultate zusammengestellt, welche von anderer Seite bezüglich des Dorschleberthrans, Haifischthrans und Sejthrans gefunden worden sind. (Siehe Tabelle Seite 24.)

Bestimmung der Jodzahlen der Thrane.

Die Jodzahl gibt diejenige Menge Jod an, welche 100 g Fettsäuren oder Fett addiren, oder wie viel Prozente Jod ein Fett zu binden vermag. Die Methode dieser Bestimmung ist von Hübl¹ eingeführt worden, daher auch Hübl'sche Jodzahl genannt. Es wurde gemäss der Hübl'schen Vorschrift wie folgt verfahren.

¹ Analyse der Fette und Wachsarten S. 102.

² Dinglers Polyt. Jurnal 1884, 253, 281.

Säure-Aether- und Verseifungszahl verschiedener
Thrane.

No.	Name der Thrane	Säurez.	Aetherz.	Ver-
		1	2	seifungsz., 1 + 2
1	Brauner Walthran . . .	11	165,5	176,5
2	hellgelber Haifischthran	11	137,5	148,5
3	gelber Japanthran . . .	23	154,8	177,8
4	röthlichrüber Japanthran	13	176	189
5	heller Dorschleberthran .	18,8	162,4	181,2
6	weisser Neufundländer Thran	22	219,6	241,6
7	Drei-Kronen-Thran . . .	16	168	184
8	brauner Sejthran	8	161,4	169,4
9	gelbblanker Robbenthran	15,5	169,5	185
10	gelbblanker Sardinien- thran	16	167,8	183,8
11	braunblanker Sardinien- thran	19,2	176,1	195,3
12	Dorschleberthran ¹ (nach Allen)	—	—	182—187
13	Dorschleberthran (nach Kremel)	—	—	171—189
14	Dorschleberthran (nach Valenta)	—	—	213,2
15	Haifischthran ²	—	—	84,5
16	Robbenthran ³ (nach Stod- dart, Døering)	—	—	189—196
17	Sejthran ⁴	—	—	179

¹ Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten p. 368.

² Dasselbst p. 294.

³ Dasselbst p. 365.

⁴ Dasselbst p. 370.

I. Herstellung der Titirflüssigkeiten.

a. Jodlösung. Es wurden einerseits 25 g Jod in 500 ccm 95 prozentigem fuselfreiem Alkohol und andererseits 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm desselben Alkohols gelöst, die Sublimatlösung filtrirt und dann beide Lösungen vereinigt. Der raschen Aenderung des Titers wegen, welche anfänglich eintritt, wurde diese Lösung erst nach 12—14stündigem Stehen in Gebrauch genommen. Da der Titer dieser Lösung auch später sich allmählich etwas verändert, so wurde derselbe vor jeder neuen Versuchsreihe wieder festgestellt.

b. Natriumthiosulfatlösung. Zur Darstellung wurden 24,8 g reines gut krystallisirtes Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) in einem Liter destillirtem Wasser gelöst. Der Titer dieser Lösung wurde auf folgende Weise gestellt: 3,874 g chem. rein. Kaliumbichromat wurden in einem Liter Wasser gelöst. 20 ccm dieser Lösung wurden in eine Stöpselflasche gebracht, in welche zuvor 10 ccm 10 prozentiger Jodkaliumlösung und 5 ccm verd. Salzsäure eingebracht waren. Jeder Kubikcentimeter der Kaliumbichromatlösung macht genau 0,01 g Jod frei, so dass 20 ccm 0,2 g Jod ausschieden, welche mit der Thiosulfatlösung titirt wurden; als Indicator diente eine frisch bereitete, einprozentige Stärkelösung.

II. Bestimmung der Jodzahl.

Die Bestimmung der Jodzahl in den Thranen wurde in folgender Weise durchgeführt: Es wurde 0,5—0,6 g Fett in einem mit gut eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Kölbchen abgewogen, das Fett in circa 10 ccm Chloroform gelöst und aus einer Pipette 25 ccm Jodlösung zugegeben. War die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar, so wurde noch etwas Chloroform zugesetzt. Bei den Thranen mit be-

sonders hoher Jodzahl (beim gelbblanken und braunblanken Sardinethran) trat binnen kurzer Zeit eine fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein. In diesen Fällen wurden noch 10 oder 15 ccm Jodlösung zugesetzt, so dass die Flüssigkeit nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden stark braun gefärbt erschien. Die von freiem Jod dunkel gefärbten Lösungen blieben jedesmal ca. 14 Stunden stehen, ehe das überschüssige Jod bestimmt wurde. Nach Verlauf dieser Zeit wurden 10—15 ccm 10% Jodkaliumlösung zugesetzt, durchgeschüttelt, 200 bis 300 ccm Wasser zugegeben und ein gelegentlich auftretender Quecksilberjodidniederschlag durch einen weiteren Jodkaliumzusatz wieder in Lösung gebracht. Darauf wurde die Flüssigkeit mit einer Thiosulfatlösung von bestimmtem Gehalt bis zur schwach gelblichen Färbung versetzt, Stärkelösung zugefügt und bis zum Verschwinden der Blaufärbung Thiosulfatlösung zugegeben. Aus dem Quantum verbrauchter Thiosulfatlösung wurde die von dem Fette aufgenommene Jodmenge berechnet.

Beispiel: 0,6145 g heller Haifischthran wurden mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zum Zurücktitriren wurden 6,3 ccm Thiosulfatlösung verbraucht. 1 ccm dieser Thiosulfatlösung entspricht 0,594 ccm Jodlösung; $0,594 \times 6,3 = 3,7422$ ccm Jodl., somit addirte das Fett $30 - 3,7422 = 26,2578$ ccm Jodl., 1 ccm Jodlösung = 0,02275 g Jod; $0,02275 \times 26,2578 = 0,5973$ g Jod oder $0,6145 : 0,5973 = 100 : x$; $x = 98,25$.

In der nachstehenden Tabelle sind die bei den verschiedenen Thransorten gefundenen Werthe in üblicher Weise als Procente der angewandten Thranmenge ausgedrückt. Auch hier sind der Tabelle die von anderen Forschern gefundenen Jodzahlen der untersuchten Thrane unter No. 12 bis No. 16 hinzugefügt.

No.	Name der Thrane	Jodzahl der Thrane		Mittel
		I	II	
1	Brauner Walthran . . .	96,56	96,46	96,51
2	hellgelber Haifischthran .	98,25	98,31	98,28
3	gelber Japanthran . . .	121,91	121,95	121,93
4	röthlichtrüber Japanthran .	124,26	124	124,13
5	heller Dorschleberthran .	124,42	124,65	124,53
6	weisser Neufundländer Thran	129,62	129,71	129,66
7	Drei-Kronen-Thran . . .	131	130,79	130,89
8	brauner Sejthran	132,6	132,1	132,35
9	gelbblanker Robbenthran	140,35	140,52	140,43
10	gelbblanker Sardinenthran	167,97	168,2	168,08
11	braunblanker Sardinenthran	210,64	210,38	210,51
12	Robbenthran ¹ (nach Mills)	91—95		—
	Japanthran ²	—		120
13	Sejthran ²	123—137		—
14	Dorschleberthran ³ (nach			
15	Kremel)	123—141		—
	Dorschleberthran (nach			
16	Dieterich)	139,6—152,6		—

Bestimmung des Gehaltes an unverseifbarer Substanz in den Thranen.

Die Thrane enthalten, wie die meisten natürlichen Fette, geringe Mengen unverseifbarer Substanz in Form

¹ Benedikt. Analyse der Fette und Wachsarten p. 365.

² " " " " " " " " p. 370.

³ " " " " " " " " p. 368.

von Kohlenwasserstoffen, Cholesterin ($C_{26}H_{43} \cdot OH$) und anderen Fettalkoholen. Vor kurzem untersuchte Fahrion¹ eine grosse Zahl von verschiedenen Thranen auf ihren Gehalt an unverseifbarem Fette und fand, dass von 30 untersuchten Thranen 14 weniger als 1^o/_o, 11 zwischen 1 und 2^o/_o, 3 zwischen 2 und 3^o/_o und endlich nur 2 Haifischthrane mehr als 3^o/_o (4,44 und 5,27^o/_o) unverseifbare Substanz enthielten. Er glaube deshalb, dass die Jean'sche Bestimmung² des Cholesterins im Leberthrane, welche 6^o/_o unverseifbares Fett ergeben hatte, richtig sein könne.

Zur quantitativen Bestimmung der unverseifbaren Substanzen erwiesen sich die alten Methoden von Allen und Thomson³ sowie von Morawski und Demski⁴, bei welchen die Seifenlösung mit Aether oder Petroläther extrahirt wird, als nicht geeignet: die Seife zersetzt sich zum Theil in heissem Wasser und es bilden sich freie Fettsäuren, welche in Aether sich auflösen. Die Bestimmung wurde deshalb nach einer anderen von Allen und Thomson ausgegebenen Methode durchgeführt, bei welcher die trockene Seife extrahirt wird⁵, aber die Methode wurde in folgender Weise modifizirt: 5 g Fett wurden in einer Porzellanschale mit der dreifachen Menge pulverisirten Na OH und ca. 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade so lang im schwachen Kochen erhalten, bis der Inhalt der Schale einen gleichmässigen Brei bildete; der verdunstende Alkohol wurde immer wieder ersetzt. Dann wurde der Alkohol abgedampft, die Seife getrocknet und im Soxh-

¹ Zeitschrift für angew. Chemie 1893. S. 140.

² Monit. Scient. 1885, 892.

³ Chem. News 43, 267.

⁴ Dinglers Journal 258, 39.

⁵ Benedikt. Analyse der Fette und Wachsarten p. 138.

let'schen Apparate mehrere Stunden mit Petrolaether extrahirt; der Petrolaether wurde in dem vorher gewogenen Kölbchen abgedampft und das unverseifbare Fett bei 100° C. getrocknet.

Beispiel. 5 g gelber Japanthran lieferten 0,0265 g unvers. Fett, oder $\frac{0,0265}{5} \cdot 100 = 0,53\%$.

Die gefundenen Werthe sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

No.	Name der Thrane	Unverseifbares Fett in Procent		
		I	II	Mittel
1	Brauner Walthran . . .	2,13	2,31	2,22
2	hellgelber Haifischthran .	14,43	14,59	14,51
3	gelber Japanthran . . .	0,53	0,61	0,57
4	röthlich-trüber Japanthran .	1,12	1,15	1,14
5	heller Dorschleberthran .	1,35	1,24	1,29
6	weisser Neufundländer Thran	0,73	0,68	0,70
7	Drei-Kronen-Thran	1,20	1,27	1,24
8	brauner Sejthran	1,33	1,23	1,28
9	gelbblanker Robbenthran .	0,54	0,59	0,57
10	gelbblanker Sardinenthran	0,45	0,42	0,43
11	braunblanker Sardinenthran	0,72	0,79	0,76

Diese Zahlen liegen den von Fahrion bei einigen Thranen gefundenen nahe.

Nur bezüglich des Haifischthrans weichen die Fahrion'schen Bestimmungen, die einen Gehalt von 5,37%

unverseifbares Fett ergaben, von dem aus der Tabelle ersichtlichen Ergebniss von 14,5% erheblich ab. Eine Untersuchung des benutzten Thranes auf Mineralöle ergab, dass derselbe diese Verunreinigung nicht enthielt. Wahrscheinlich ist der wechselnde Gehalt an unverseifbarem Fett ebenso wie die Variation im specifischen Gewicht auf Rechnung der Verschiedenartigkeit der Thrandarstellung an den einzelnen Produktionsorten zu setzen.

Das unverseifbare Fett war flüssig von grünlich gelber Farbe und geruchlos. Beim Stehen schieden sich kleine Kryställchen in sehr geringer Menge aus, welche sich in Aether und in kaltem Alkohol auflösten.

Aus den vorstehenden geschilderten Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

1. Die meisten Thrane bestehen hauptsächlich aus den Triglyceriden der ungesättigten Fettsäuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$ und zwar:

$(C_{18} H_{33} O_2)_3 C_3 H_5 =$ Triglycerid der Oelsäure und Isoölsäure — Verseifungszahl 190, Jodzahl 86,2;

$(C_{19} H_{35} O_2)_3 C_3 H_5 =$ Triglycerid der Döglingsäure — Verseifungszahl 181,4, Jodzahl 80,1;

$(C_{22} H_{41} O_2)_3 C_3 H_5 =$ Triglycerid der Erucasäure — Verseifungszahl 159,6, Jodzahl 72,3 etc.

und der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ nämlich:

$(C_{18} H_{31} O_2)_3 C_3 H_5 =$ Triglycerid der Linolsäure — Verseifungszahl 191,3, Jodzahl 173,5 u. s. f. Nur der braunblanke Sardinenthran mit der hohen Jodzahl 210,51 macht eine Ausnahme, in dem er wahrscheinlich aus den Triglyceriden der Säuren der Reihe $C_n H_{2n-6} O_2$ [$(C_{18} H_{29} O_2)_3 C_3 H_5 =$ Triglycerid der Linolensäure — Verseifungszahl 192,6, Jodzahl 262,17 etc.] besteht. Als Glyceride der Oelsäure und der Leinölsäure können sie

nicht betrachtet werden, da sie weder mit salpetriger Säure Elaïdin bilden noch trocknen.

2. In frischem Zustande besitzen die Thrane sehr wenig freie Fettsäuren.

3. Die Thrane enthalten nur kleine Mengen unverseifbaren Fettes (zwischen 0,5 und 3^o/_o).

4. Der Haifischthran ist wahrscheinlich kein Thran, sondern ein flüssiges Wachs. Für diese Annahme ist geltend zu machen seine sehr kleine Verseifungs- und Jodzahl und sein grosser Gehalt an unverseifbarem Fett (ca. 15^o/_o). Insbesondere spricht diese zweite Tatsache für die schon früher ausgesprochene Annahme, dass der Haifischthran ein Wachs ist, da das Vorhandensein einer erheblichen Menge unverseifbaren Fettes mit einem Triglyceride unvereinbar erscheint, während die Ester der höheren Fettalkohole bei der Verseifung diese Alkohole als unverseifbares Fett liefern.

Aschebestimmung der Thrane.

Zum Schluss wurde noch eine Aschebestimmung ausgeführt, und zwar auf folgende Weise: Etwa 5 gr genau abgewogenes Fett wurde in einem mit Deckel versehenen Platintiegel über einer kleinen Bunsenflamme vorsichtig erhitzt, die Flamme nach und nach vergrössert und endlich der Tiegel zum Rothglühen gebracht.

Die zurückbleibende Asche betrug:

Brauner Walthran . .	0,13 ^o / _o	Drei-Kronen-Thran . .	0,035 ^o / _o
hellgelber Haifischthran	0,008 „	brauner Sejthran . .	0,04 „
gelber Japanthran . .	0,013 „	gelbblanker Robbenth.	0,02 „
röthl. trüber Japanthran	0,06 „	gelbblanker Sardinenth.	0,021 „
heller Dorschleberthran	0,02 „	braunbl. Sardinenthran .	0,03 „
weisser Neufundl. Thr.	0,005 „		

Gleichzeitig mit den vorstehend beschriebenen Versuchen sind von Alfred C. Chapman und I. F. Rolfe¹ Untersuchungen über Robbenthrene angestellt worden, deren Ergebnisse, soweit sie vergleichbar sind, von den von mir an Robbenthren erhaltenen nicht wesentlich abweichen. Die von Chapman und Rolfe gefundenen Werthe sind in der beifolgenden Tabelle wiedergegeben.

Name der Threne	Specifisches Gewicht bei 15° C.	Unlösliche Fettsäuren in %	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Jodzahl	Bromabsorption	Verseifungszahl	Säurezahl in % ber. auf Oelsäure	Reichert-Meißel'sche Zahl	Mittleres Molekulargewicht (auf Oelsäure berechnet)
Hellblanker I .	0,9258	93,8	22° C.	136,4	77,2	196	1,13	0,22	286
Hellblanker II .	0,9249	93,6	22° C.	133	77,6	194	1,05	—	289
Hellblanker III	0,9253	94,2	23° C.	141	79,8	190,4	0,98	0,07	294,6
Blanker . . .	0,9263	92,8	23° C.	137,4	80	196	1,41	—	286
Hellbrauner . .	0,9261	93,5	22,5° C.	139	78,2	—	4,09	0,13	—
Dunkelbrauner .	0,9226	94,0	23° C.	129	69,6	192,4	19,95	—	291

Die Bromabsorption, welche von mir nicht ausgeführt wurde, ist in folgender Weise bestimmt: 0,15 g Oel wurde in 25 ccm Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst, Brom in Ueberschuss zugegeben, 15 Minuten im Dunkeln stehen gelassen, Jodkalium zugegeben und das überschüssige Jod titrirt.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die von mir erhaltenen Werthe bei verschiedenen Thransorten:

¹ Chem. News 1894, LXX 1.

Zusammengestellte Resultate der untersuchten Thrane.

Name der Thrane	Farbe	Specifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Säurezahl	Aetherzahl	Jodzähl	Aschengehalt %	Unverseifbar. Fett %
Brauner Walthran	dunkelbraun	0,935(b.19°C.)	0°	176,5	11	165,5	96,51	0,13	2,22
Hellgelber Haifischthran	hellgelb klar	0,910(b.19°C.)	-8°C.	148,5	11	137,5	98,28	0,008	14,51
Gelber Japanthran	bräunlichgelb	0,918(b.17°C.)	+3°C.	177,8	23	154,8	121,93	0,013	0,57
RöthlichrüberJapanthran	dunkelbraun	0,927(b.17°C.)	+4°C.	189	13	176	124,13	0,06	1,14
Heller Dorschleberthran	goldgelb	0,925(b.19°C.)	-1°C.	181,2	18,8	162,4	124,53	0,02	1,29
Weisser Neufundländ. Thran	hellgelblich	0,925(b.19°C.)	+2°C.	241,6	22	219,6	129,66	0,005	0,70
Drei-Kronen Thran	dunkelgelb	0,925(b.19°C.)	+2°C.	184	16	168	130,89	0,035	1,24
Brauner Seithran	dunkelbraun	0,932(b.17°C.)	0°	169,4	8	161,4	132,35	0,04	1,28
Gelbblanker Robbenthran	dunkelgelb	0,925(b.17°C.)	+3°C.	185	15,5	169,5	140,43	0,02	0,57
Gelbblanker Sardinenthran	goldgelb	0,931(b.17°C.)	-2°C.	183,8	16	167,8	168,08	0,021	0,43
Braunblanker Sardinenthran	braunroth	0,935(b.17°C.)	+1°C.	195,3	19,2	176,1	210,51	0,03	0,76

II.

Untersuchung über Walrathöl und Physetölsäure.

Zur Darstellung der Physetölsäure wurde ein von der Firma Bassermann in Mannheim bezogenes Walrathöl verwendet. Das Oel war hellgelb, klar, geruchlos, schwer entzündbar; angezündet brannte es mit helleuchtender Flamme und hinterliess nur Spuren von Asche. Seine Jodzahl betrug 87,33, die Verseifungszahl 132,6 und die Säurezahl 2. Sein spez. Gewicht ergab sich bei 15° C. zu 0,880; abweichend von den üblichen Angaben schied es schon bei — 8° C. eine erhebliche Menge festes Fett aus.

Das von Hofstädter benutzte Walrathöl erstarrte bereits bei 0°. Inwieweit sein Ausgangsmaterial im Uebrigen dem von mir benutzten ähnlich war, muss dahin gestellt bleiben, da in der Hofstädter'schen Arbeit analytische Konstanten für das von ihm verwendete Walrathöl nicht angegeben sind.

Die im folgenden beschriebene Methode der Darstellung der Physetölsäure ist dieselbe, welche Hofstädter benutzte.

Darstellung der Physetölsäure.

900 g Walrathöl wurden mit 560 ccm Kalilauge vom spez. Gewicht 1,210 (25° Bé = 23,3 % KOH) in einem Kessel aus Gusseisen 12 Stunden im schwachen Sieden erhalten. Es bildete sich eine bräunlich-gelb gefärbte Seife, die sich nicht klar in heissem Wasser löste. Zu ihrer Reinigung wurde 10prozentige Kochsalzlösung in den Kessel gegeben und die Masse 12 Stunden zur Abkühlung und Klärung sich selbst überlassen.

Die abgesetzte Lauge wurde mittels eines Hebers entfernt, von neuem Kochsalzlösung zugegeben und der Prozess wiederholt. Darauf wurde die Seife in heissem Alkohol gelöst, filtrirt, der überschüssige Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und Ammoniak und 20prozentige Bleizuckerlösung zugegeben. Es bildete sich ein weisser, flockig zusammengeballter Niederschlag. Die Masse blieb mehrere Stunden stehen bis die Bleiseife vollständig sich abgesetzt hatte, wurde darauf filtrirt und die Bleiseife mit kaltem Wasser mehrfach gewaschen. Das so gewonnene überaus voluminöse Produkt, welches schwer in der Kälte zu entwässern war, wurde unter Umrühren erwärmt, wobei die Seife als eine dichte, fadenziehende Masse sich vom Wasser trennte.

Diese Bleiseife wurde durch andauerndes Schütteln mit Aether emulsionirt. Beim Stehen schieden sich aus dieser Emulsion die Bleisalze der festen Fettsäuren in unlöslicher Form am Boden ab, während das öl-saure bzw. physetölsaure Bleioxyd in Aether gelöst blieb. Die ätherische Lösung wurde mittelst eines Hebers sorgfältig abgezogen und der unlösliche Rückstand wiederholt von neuem derselben Operation unter-

worfen bis der Aether nichts mehr aufnahm. Aus dem vereinigten Aetherauszuge wurde der Aether abdestillirt und das Bleisalzgemisch mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,085 bei 15° C. zersetzt. Die sich abscheidenden Fettsäuren wurden abgegossen, vom Bleichlorid und Salzsäure durch Auswaschen befreit und mit $BaCl_2$ und $NH_4.OH$ in der Kälte in Barytsalze übergeführt. Das Barytsalzgemisch bildet einen schwammigen, flockigen Niederschlag von gelblich-weisser Farbe. Es wurde auf dem Filter mit kaltem Wasser gut gewaschen und in einer Porzellanschale auf 40° C. erwärmt; dabei verlor die Masse rasch ihre flockige, schwammige Konsistenz und ballte sich unter Wasserabscheidung zu einer festen Masse zusammen, indem sie sich gleichzeitig oberflächlich bräunte. Zur Entfernung des noch vorhandenen Wassers wurde die Masse in Leinwandbeutel ausgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Um das dem getrockneten Barytsalze anhaftende Walrath, Aethyl, Cholesterin und die während des Reinigungsprozesses durch die Einwirkung der Luft gebildeten Oxyfettsäuren zu entfernen, wurde das unlösliche Barytsalz mit kaltem Aether erschöpft und nachdem der anhaftende Aether durch Erwärmen entfernt war, wiederholt mit 96% Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade ausgekocht und die Flüssigkeit heiss filtrirt. Der im heissen Alkohol unlösliche Rückstand bildete eine bräunliche klebrige Masse, die beim Erkalten gelblich weiss und sehr hart wurde (A). Aus den vereinigten alkoholischen Auszügen schied sich ein weisses Krystallpulver aus, das in einer Kohlen-säureatmosphäre abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt

wurde, wobei eine kleine Menge des Salzes unlöslich im absoluten Alkohol zurückblieb. Offenbar war keine quantitative Scheidung erfolgt sondern es lag ein Gemisch von alkoholleicht- und schwerlöslichen Körpern vor. Zum schwerst löslichen Antheil gehörte anscheinend der phisetölsaure Baryt, welcher dementsprechend in grösserer Menge im Rückstande, in kleinerer im löslichen Antheil aufgefunden wurde. Das alkohollösliche Baryumsalz auf einer Glasplatte erhitzt gibt keinen Fetttropfen.

Im Ganzen wurde auf diese Weise auf 900 g Walrathöl 15 g dieses Barytsalzes erhalten, welches bei der Analyse die folgende Zusammensetzung zeigte.

I. 0,4407 g Substanz, im Platintiegel verbrannt und mit H_2SO_4 in $BaSO_4$ übergeführt, gaben 0,156 g $BaSO_4$, entsprechend 0,09171 g Ba.

II. 0,544 g Substanz gaben 0,1913 g $BaSO_4$, entsprechend 0,11246 g Ba oder in Procenten:

	Physet. Baryt	Oelsaur. Baryt	
	gefunden	$(C_{16}H_{29}O_2)_2Ba$	$(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$
I % Ba	20,81	21,3	19,44
II „	20,67	„	„

Elementaranalyse des Salzes.

I. 0,261 g Substanz lieferten 0,552 g CO_2 und 0,2165 g H_2O , entsprechend 0,1505 g C. und 0,02405 g H.

II. 0,2509 g Substanz lieferten 0,5292 g CO_2 und 0,2112 g H_2O , entsprechend 0,1443 g C und 0,0279 g H.

Der gefundenen Kohlenstoffmenge müssen 1,79% zugerechnet werden, die als $BaCO_3$ im Schiffchen zurückblieben.

Es ist also in Procenten:

	gefunden		Physet. Baryt	Oelsaur. Baryt
	I	II	$(C_{16}H_{29}O_2)_2Ba$	$(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$
% C	59,47	59,32	59,72	61,8
„ H	9,21	9,35	9,02	9,57
„ Ba	20,74	20,74	Mittel 21,31	19,44
„ O	10,58	10,59	9,95	9,19
	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

Die gefundenen Zahlen sprechen dafür, dass das Bariumsalz die Zusammensetzung des physetölsauren Baryts $(C_{16}H_{29}O_2)_2Ba$ besitzt.

Untersuchung der Physetölsäure.

Das im Vacuum getrocknete Barytsalz wurde mit Weinsäure zersetzt, die Fettsäure mit Aether zweimal extrahirt, die ätherische Lösung mit Hülfe eines Scheidetrichters von der wässrigen Lösung getrennt, mit kaltem Wasser mehrmals geschüttelt, um die in der ätherischen Lösung gebliebene überschüssige Weinsäure und weinsauren Baryt zu entfernen, der Aether abdestillirt und die Fettsäure im Trockenkasten bei $105^{\circ}C$ getrocknet.

Es wurde im Ganzen 7,5 g Fettsäure erhalten. Diese Fettsäure ist geruchlos, hellgelb gefärbt und hat einen Schmelzpunkt von $20^{\circ}C$.

Verseifungszahl (Säurezahl) der Säure.

gefunden		Physetölsäure	Oelsäure
		$(C_{16}H_{30}O_2)$	$(C_{18}H_{34}O_2)$
I. 210,2	} Mittel = 210,33	220,4	195
II. 210,45			

Jodzahl der Fettsäure.

	gefunden	Physetölsäure	Oelsäure
I.	62,2	100	90,08
II.	61,2		
	} = 61,7		

Elementaranalyse der Säure.

0,2031 g Fettsäure gaben 0,5653 g Kohlensäure und 0,2212 g Wasser, entsprechend 0,15417 g C und 0,02457 g H oder in Procenten:

	gefunden	Physetölsäure (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	Oelsäure (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)
% C	75,91	75,59	76,59
„ H	12,10	11,81	12,05
„ O	11,99	12,60	11,36
	100,00	100,00	100,00

Uebereinstimmend mit den beim Barytsalz gefundenen analytischen Ergebnissen sprechen die Verseifungszahl der Säure und die bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultate für die Formel C₁₆H₃₀O₂ und nicht für C₁₈H₃₄O₂.

Die Fettsäure löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform.

Eine Umwandlung in Elaïdinsäure unter dem Einfluss von salpetriger Säure konnte nicht beobachtet werden.

Untersuchung des im heissen Alkohol ungelöst gebliebenen Barytsalzes.

Die im heissen Alkohol unlösliche Masse (A), welche schon bei 70° C erstarrte und die Hauptmenge

des Barytsalzgemisches bildete, wurde umgeschmolzen, getrocknet und gewogen; es wurden 120 g erhalten. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,301 g Substanz gaben 0,6251 g CO_2 und 0,2424 g H_2O , entsprechend 0,17048 g C und 0,02694 g H.

0,4763 g Substanz gaben 0,167 g Ba SO_4 , entsprechend 0,09819 g Ba.

II. 0,3 g Substanz lieferten 0,624 g Kohlensäure und 0,2409 g Wasser; 0,4868 g Substanz gaben 0,171 g Ba SO_4 , entsprechend 0,17017 g C, 0,02676 g H und 0,10053 g Ba oder in Procenten:

	gefunden		physet. Baryt.	ölsaures Baryt.
	I	II	$(\text{C}_{16} \text{H}_{20} \text{O}_2)_2 \text{Ba}$	$(\text{C}_{18} \text{H}_{33} \text{O}_2)_2 \text{Ba}$
% C	58,43 ¹	58,51 ¹	59,72	61,8
„ H	8,95	8,92	9,02	9,57
„ Ba	20,61	20,65	21,31	19,44
„ O	12,01	11,92	9,95	9,19
	100,00	100,00	100,00	100,00

Dieses ungelöst gebliebene Barytsalz wurde mit stark verdünnter Salzsäure zersetzt, die Fettsäuren mit Aether mehrmals extrahirt, die ätherische Lösung, um sie von gebildeten BaCl_2 und HCl zu befreien, mit kaltem Wasser gewaschen, das Wasser mittelst eines Scheidetrichters entfernt und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Die auf diese Weise gewonnenen und bei 105°C . getrockneten Fettsäuren sahen im flüssigen Zustande dunkelgelb aus und bildeten beim Erkalten eine halb feste gelblich weiss gefärbte Masse. Die festen Fettsäuren wurden von den flüssigen durch Absaugen getrennt, die abgesogenen festen Säuren ausgepresst und getrocknet. Es wurden so un-

¹ 1,79% C. zu dem gefundenen Procentgehalt hinzuaddirt.

gefähr 30% der Fettsäuren in fester Form erhalten; ihr Schmelzpunkt lag nach dieser Behandlung bei 35°C.; bei ihrer Analyse wurden folgende Zahlen erhalten: 0,213 g Substanz gaben 0,5914 g CO₂ und 0,2312 g H₂O, entsprechend 0,1613 g C und 0,0257 g H oder in Prozenten:

	Physetölsäure	Oelsäure
gefunden	(C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	(C ₁₈ H ₃₄ O ₂)
% C	75,72	76,59
„ H	12,07	12,05
„ O	12,21	11,36

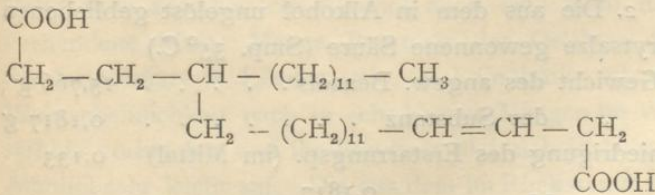
Verseifungszahl (Säurezahl) der Fettsäure.

	Physetölsäure	Oelsäure
gefunden	(C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	(C ₁₈ H ₃₄ O ₂)
I	211,2	220,4
II	212,6	
	{ = 211,9	195

Jodzahl der Säure.

gefunden	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
I	48,2	90,079
II	48,5	
	{ = 48,35	100

Der auffallende Umstand, dass diese Fettsäure nur die Hälfte derjenigen Jodmenge addirt, die sie addiren würde, wenn sie der Hofstädter'schen Formel C₁₅H₂₉·COOH entspräche, kann zu der Annahme führen, dass ihr das doppelte Moleculargewicht und demnach vielleicht die Formel:



zukommt, dass also die Physetölsäure ein Condensations-

produkt zweier Molecüle $C_{15}H_{29} \cdot COOH$ oder $C_{17}H_{33} \cdot COOH$ (Oelsäure) ist. Mit einer Säure von vorstehender Formel ist die gefundene Jodzahl im Einklange, da eine solche Säure bei der Zusammensetzung $C_{30}H_{58}(COOH)_2$ nur eine Doppelbindung enthält und folglich eine Jodzahl von 50 verlangt.

Eine nach der Raoult'schen Methode vorgenommene Moleculargewichtsbestimmung sprach gleichfalls für das Vorliegen eines Condensationsproduktes.

Moleculargewichtsbestimmung der Fettsäure nach Raoult.

1. Die aus dem in Alkohol umkrystallisirten Barytsalze gewonnene Säure (Smp. $20^{\circ}C$.)

I. Gewicht des angewandten Benzols . . .	15,674 g
„ der Substanz	0,056 g
Erniedrigung des Erstarrungspunktes (im Mittel)	0,053
Moleculare Erniedrigung des Benzols . . .	49

$$M = 100 \cdot K \frac{g}{G(t-t_1)} = 100 \times 49 \frac{0,056}{15,674 \cdot 0,053} = 330$$

II. Gewicht des angew. Benzols	15,225 g
„ der Substanz	0,153 g
Erniedrigung des Erstarrungsp. (im Mittel)	0,133

$$M = 100 \cdot 49 \frac{0,153}{15,225 \cdot 0,133} = 369$$

2. Die aus dem in Alkohol ungelöst gebliebenen Barytsalze gewonnene Säure (Smp. $35^{\circ}C$.)

I. Gewicht des angew. Benzols	15,766 g
„ der Substanz	0,1817 g
Erniedrigung des Erstarrungsp. (im Mittel)	0,133

$$M = 100 \cdot 49 \frac{0,1817}{15,766 \cdot 0,133} = 424$$

II. Gewicht des angew. Benzols	15,251 g
„ der Substanz	0,1562 g
Erniedrigung des Erstarrungsp. (im Mittel)	0,115

$$M = 100 \cdot 490 \frac{0,1562}{15,251 \cdot 0,115} = 436$$

Moleculargewicht der Formel $2(C_{16}H_{20} \cdot COOH) = 508$. Das Moleculargewicht der Fettsäure, die aus dem umkrystallisirten Barytsalze gewonnen wurde, wurde bedeutend niedriger als das Moleculargewicht der zweiten Säure gefunden. Vermuthlich ist dies auf die Anwesenheit anderer flüssigen Fettsäuren zurückzuführen, die wohl auch als Ursache für die Erhöhung der Jodzahl und der Erniedrigung des Schmelzpunktes angesprochen werden dürfen.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

1. Die untersuchte Säure ist identisch mit der von Hofstädter im Walrathöle aufgefundenen.

2. Beide Fettsäuren, die aus dem umkrystallisirten, wie auch die aus dem nicht umkrystallisirten Barytsalze gewonnene, sind im Wesentlichen identisch. Ihre Unterschiede in dem Schmelzpunkte, der Gefrierpunktserniedrigung, sowie der Jodzahl erklären sich aus ihrer verschiedenen Reinheit; die aus dem ausgezogenen Barytsalze dargestellte Säure ist unrein, da beim Auskochen des Barytsalzes mit heissem Alkohol auch eine wohl noch vorhandene kleine Menge Barytsalz der Oelsäure und der Leinölsäure in Lösung geht. — Leinölsäure ist aller Wahrscheinlichkeit nach in sehr kleinen Mengen im Walrathöle vorhanden und ihr Barytsalz löst sich in heissem Alkohol sehr leicht auf. Die aus dem im Rückstande verbliebenen Barytsalze gewonnene Fettsäure war im wesent-

lichen rein, da die flüssigen Fettsäuren fast gänzlich entfernt waren. Der Schmelzpunkt von 35°C . dürfte deshalb wahrscheinlich der richtige sein und jedenfalls einer reineren Säure zugehören als der von Hofstädter angegebene (30°C). Hofstädter berücksichtigte bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der Physetölsäure die oben erwähnten mitwirkenden Momente nicht und bekam deshalb einen zu niedrigen Schmelzpunkt.

3. Die Hofstädter'sche Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ist auf Grund der beobachteten Jodzahle und Gefrierpunktserniedrigung zu verdoppeln.

Die flüssigen Fettsäuren des Walrathöles.

Die aus dem nicht umkrystallisirten Barytsalze erhaltenen flüssigen Fettsäuren waren dunkel gelb gefärbt und hatten einen schwachen ranzigen Geruch. Ihr Erstarrungspunkt liegt bei $7,5^{\circ}\text{C}$. Ihre Säurezahl (Verseifungszahl) bei zwei Bestimmungen wurde zu 199,5 und 200,9 [Oelsäure 195, Döglingsäure ($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$) 189,18], ihre Jodzahle zu 86,5 und 86,1 (Oelsäure 90,079, Döglingsäure 85,9) gefunden.

Elementaranalyse dieser Säuren.

0,2151 g Substanz gaben 0,6028 g Kohlensäure und 0,241 g Wasser, entsprechend 0,1644 g C und 0,0268 g H oder in Prozenten:

	Gefunden	Oelsäure ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)	Döglingsäure ($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$)
%C	76,43	76,59	77,03
%H	12,45	12,05	12,16
%O	11,12	11,36	10,81

Da die Umwandlung in Elaïdinsäure unter dem Einfluss von salpetriger Säure nicht beobachtet werden

konnte und auch der Erstarrungspunkt $+ 7,5^{\circ} \text{C}$ von dem der Oelsäure 4°C verschieden war, kann diese Säure nicht als Oelsäure angesprochen werden.

Das unverseifbare Fett.

Der zur Extraction des Barytsalzes benutzte Aether hinterliess beim Abdestilliren ein bei 19°C erstarrendes röthlichbraunes Fett. Eine kleine Portion von diesem Fette wurde mit Alkohol geschüttelt, zwei Tropfen Phenolphtaleinlösung zugesetzt, dazu ein Tropfen $\frac{1}{10}$ n. alkoholischer Kalilauge gefügt und erhitzt; die rothbraune Farbe verschwand. Zusatz eines zweiten Tropfens alkoholischer Kalilauge rief die rothe Reaction der Alkaliverbindungen des Phenolphtaleins hervor. Das Fett enthielt also eine kleine Menge freier Fettsäuren, die vermuthlich einer geringfügigen Zersetzung des Barytsalzes während der Aetherextraktion ihre Entstehung verdanken. Im Ganzen wurde 323 g eines Fettes erhalten, das in heissem Alkohol nicht völlig löslich war. Die in Alkohol unlöslichen Antheile erwiesen sich bei einer Prüfung als ölsaurer Baryt, der zum Theil in den Aether, in welchem er nicht ganz unlöslich ist, übergegangen war. Die in heissem Alkohole löslichen Antheile — unverseifbares Fett — wurden an dieser Stelle nicht weiter verfolgt. Ihre Bestimmung nach einer anderen Methode ist später beschrieben.

Quantitative Bestimmung der festen Fettsäuren (Palmitinsäure und Stearinsäure) im Walrathöle.

Zur Ausführung dieses Versuches wurde die Eigenschaft der Bleisalze der festen Fettsäuren sich in Aether nicht aufzulösen benutzt.

100 g Walrathöl wurden in gleicher Weise wie bei der Darstellung der Physetölsäure beschrieben, behandelt — die Fettsäuren in Bleisalze übergeführt und das Bleisalz der Physetölsäure und der flüssigen Säuren durch mehrmaliges Schütteln mit Aether entfernt. Der Rückstand wurde durch Erwärmen von dem anhaftenden Aether befreit, Wasser zu der beim Erwärmen bräunlich gewordenen Masse hinzugefügt und das Bleisalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Zur Abscheidung der Fettsäuren wurde die Flüssigkeit mit dem gebildeten Niederschlage von Bleichlorid erhitzt, bis sich alles Fett auf der Oberfläche gesammelt hatte, die Fettschicht und die wässrige Lösung abgegossen und der Niederschlag abermals mit Aether extrahiert, um das noch in ihm zurückgebliebene Fett aufzunehmen. Darauf wurde die ätherische Lösung in einen Scheidetrichter mit der bei der Zersetzung der Bleisalze abgeschiedenen Fettmasse und wässrigen Schicht vereinigt, durchgeschüttelt, die wässrige Flüssigkeit abgelassen, der Aether mit Wasser gewaschen und verdampft. Die auf diese Weise erhaltenen festen Fettsäuren, welche noch braun gefärbt waren, wurden in ganz wenig heissem Alkohol gelöst und die Lösung erkaltet. Es schieden sich weisse Krystalle aus, die nach Dekantation der überstehenden Lösung mit kaltem Alkohol gewaschen und auf einem vorher gewogenen Uhrgläschen bei 105° C. getrocknet wurden.

Es ergab sich 1,2189 g Fett oder 1,22 %.

Diese Fettsäuren hatten einen Schmelzpunkt von 56° C., addirten nur Spuren von Jod und hatten eine Verseifungszahl (Säurezahl) 200,9 (Mittel). Das mittlere Moleculargewicht dieser Fettsäuren ist, entsprechend der Gleichung: $1000 : 200,9 = m : 56,1$; $m = 278,9$.

Bestimmung der relativen Mengen Palmitinsäure und Stearinsäure im Walrathöl.

(Methode von Hausmann und Zulkowsky.)¹

Das Verhältniss von Palmitinsäure zu Stearinsäure in einem Gemische dieser Säuren berechnet sich nach Hausmann und Zulkowsky wie folgt:

Es sei m das mittlere Moleculargewicht des Palmitin-Stearinsäuregemisches, m_1 das Moleculargewicht der Stearinsäure, x der Prozentgehalt der Mischung an dieser Säure, m_2 und y die entsprechenden Zahlen für die Palmitinsäure. Es ist dann:

$$x + y = 100$$

$$\frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} = \frac{100}{m} \quad \text{und daraus}$$

$$x = 100 \frac{m_1 (m - m_2)}{m (m_1 - m_2)}; \quad y = 100 \frac{m_2 (m_1 - m)}{m (m_1 - m_2)}$$

$$x = 100 \frac{284 (278,9 - 256)}{278,9 (284 - 256)} = 81,8 \%$$

$$y = 100 \frac{256 (284 - 278,9)}{278,9 (284 - 256)} = 18,2 \%$$

(oder $100 - 81,8$).

100 Theile der Mischung enthalten somit

81,8 % Stearinsäure,

18,2 % Palmitinsäure.

Da das Walrathöl im Ganzen 1,22 feste Fettsäuren enthält, so findet sich darin

0,998 % Stearinsäure,

0,222 % Palmitinsäure.

¹ Benedikt. Analyse der Fette und Wachsarten p. 138. II. Auflage.

Diese Zahlen beanspruchen keine genaue Geltung, da das Hausmann-Zulkowsky'sche Verfahren nur für ganz reine Fette genaue Werthe giebt.

Zum Schluss wurde noch die Hehner'sche- und Reichert-Meissl'sche Zahl, der Gehalt an unverseifbarem Fette und an Glycerin, sowie die Jodzahl und Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren im Walrathöle bestimmt.

Die Hehner'sche Zahl des Walrathöles.

Diese Zahl gibt die Menge der im Wasser unlöslichen Fettsäuren an, die in 100 Theilen Fett enthalten sind. Der Versuch wurde in folgender Weise nach Hehner's¹ Angaben durchgeführt. Es wurden 3,2648 g getrocknetes und filtrirtes Fett in einer Porzellanschale mit 50 ccm Alkohol von 96^o/_o übergossen, 1,5 g Aetzkali hinzugefügt und auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren erwärmt, bis das Fett sich klar auflöste. Nach einstündigem Kochen wurde noch etwa 30 ccm Alkohol zugesetzt, darauf wurde die Seifelösung bis zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand in 150 ccm Wasser gelöst, mit stark verdünnter Salzsäure die so erhaltene Emulsion zersetzt, erhitzt, bis sich die Fettsäuren als Oel an der Oberfläche gesammelt hatten und die Fettsäuren durch ein vorher bei 105° C. getrocknetes und gewogenes Filter aus dickem Papier filtrirt. Der Filter wurde nach Hehners Vorschrift mit heissem Wasser bis zur Hälfte gefüllt, bevor die Fett-

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie 1877. 16. 145.

säuren aufgegossen wurden. Die auf dem Filter verbleibenden Fettsäuren wurden mit siedendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat Lacmustinctur nicht mehr röthete, danach das Filter mit den Fettsäuren in einem gewogenen Becherglase bis zum annähernden constanten Gewichte bei 105° C. getrocknet. Es ergab: I. 3,1456 g oder in Procenten 96,35. II. 3,0005 g Fett lieferten 2,8917 g unlösliche Fettsäuren oder in Procenten 96,37.

Das Walrathöl enthält also verhältnissgemäss wenig in Wasser lösliche Fettsäuren.

Die Reichert-Meissl'sche Zahl des Walrathöles.

Diese Zahl bezeichnet die Anzahl Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normallauge, die zur Neutralisation der aus 5 g Fett nach der unten angegebenen Vorschrift gewonnenen flüchtigen bezw. löslichen Fettsäuren nothwendig ist.

Das ursprüngliche Reichert-Meissl'sche Verfahren ist von Bondzynski und Ruff¹ modificirt worden. Da nämlich die Löslichkeit und Flüchtigkeit der Fettsäuren parallel gehen, so wird die Verseifungszahl bezw. die Säurezahl nicht der flüchtigen, sondern die der löslichen Fettsäuren bestimmt.

Die nach der Hehner'schen Methode erhaltenen, getrockneten, in Wasser unlöslichen Fettsäuren wurden mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge verseift, auf dem Wasserbade erhitzt, Phenolphthaleinlösung zugesetzt und mit $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure zurücktitirt.

Es wurden 3,2648 g Fett angewandt, zur Verseifung desselben waren, — entsprechend der Verseifungs-

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie 1890. p. 1.

zahl des Walrathöles, 132,6, — 432,91 mg KOH notwendig; zur Verseifung der im Wasser unlöslich gebliebenen Fettsäuren wurden 76,2 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge verbraucht; demnach verbrauchten die unlöslichen Fettsäuren 427,48 mg. KOH (1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge enthält 5,61 mg KOH). Die Differenz zwischen dem zur Verseifung des gesammten Fettes und dem zur Titration der unlöslichen Fettsäuren verbrauchten KOH ist 5,43 mg; die zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren erforderliche Menge KOH auf 5 g Fett berechnet ist also 8,31 mg oder 1,48 ccm $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

Die auf diesem Wege gefundene Reichert-Meißl'sche Zahl ist somit 1,48. Ein zweiter Versuch ergab 1,34.

Bestimmung des Gehaltes an unverseifbarem Fette im Walrathöle.

Die Bestimmung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie die früher beschriebenen Bestimmungen des unverseifbaren Fettes in den Thranen.

I. 5,4337 g Fett lieferten 2,18 g unverseifbares Fett oder 40,13%.

II. 5,251 g Fett lieferten 2,1009 g unverseifbares Fett oder 40,01%.

Eine Probe von diesem Fette in Alkohol gelöst und mit 2 Tropfen Phenolphtaleinlösung versetzt gab auf Zusatz von einem Tropfen alkoholischer Kalilauge eine Rothfärbung — ein Beweis, dass nur unverseifbares Fett vorhanden war.

Das unverseifbare Fett wurde in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich eine kleine Menge krystallisirter Substanz aus, die ab-

filtrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und nach den Angaben von Hager und Salkowski¹ auf Cholesterin ($C_{26}H_{43}.OH$) geprüft wurde: wurde dazu in Chloroform gelöst, und diese Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Es trat augenblicklich die charakteristische Cholesterinreaktion ein, indem die Chloroformlösung sich blutroth färbte und die unter dem Chloroform stehende Schwefelsäure eine grüne Fluorescenz annahm.

Bestimmung des Glyceringehaltes im Walrathöle.

Der Versuch wurde in folgender Weise durchgeführt: Die genau abgewogene Menge des Fettes wurde durch einstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge (1 g KOH in 20 ccm 95prozentigen Alkohols gelöst) in einem Kölbchen am Rückflusskühler verseift. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurden etwa 50 ccm Wasser zugesetzt und die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Zu der heiss gemachten Flüssigkeit wurde chemisch reines Paraffin hinzugefügt, das die flüssigen Fettsäuren aufnahm und nach dem Erkalten mit ihnen einen festen Kuchen bildete. Derselbe wurde mittelst eines Glasstabes zerbrochen, die Flüssigkeit abgegossen, das Fett mit kaltem Wasser mehrmals gewaschen, das Waschwasser mit der abgegossenen Flüssigkeit vereinigt, filtrirt, die Lösung mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, vom gebildeten $Ba-SO_4$ -Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat sammt den Waschwässern auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale bis zur Salzausscheidung verdunstet. Der aus

¹ Zeitschrift für analyt. Chem., 11 p. 44 und 26 p. 568.

schwefelsaurem Kalium und Glycerin bestehende Rückstand wurde mit einer Mischung von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether ausgewaschen, filtrirt, das Filtrat in einer tarirten Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft, bei 120°C getrocknet und gewogen.

I. 2,5 g Walrathöl ergaben 0,0281 g Glycerin oder $1,12\%$

II. 3,2151 g „ „ 0,0434 g „ „ $1,35\%$

Hofstädter hat keine quantitative Glycerinbestimmung vorgenommen, sondern Glycerin nur qualitativ in der zur Reinigung der Seife verwendeten Kochsalzlösung nachgewiesen.

Die gesammten Fettsäuren des Walrathöles.

Um die gesammten Fettsäuren zu erhalten, wurde das Walrathöl mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife mit HCl zersetzt, die Fettsäuren in Barytsalze übergeführt und diese zur Entfernung des unverseifbaren Fettes mit kaltem Aether mehrmals extrahirt. Das so gereinigte Barytsalz wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen Fettsäuren mit Aether aufgenommen, die aetherische Lösung im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Die auf diese Weise erhaltenen und bei 100°C . getrockneten Fettsäuren waren flüssig, geruchlos und bräunlich roth gefärbt; beim längeren Stehen schieden sie ein wenig festes Fett aus; sie haben eine Verseifungszahl 182,4 und Jodzahl 94,5.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse der Untersuchung des Walrathöles.

Spec. Gewicht bei 15°C .	0,880
Erstarrungspunkt.	-8°C .

Aschegehalt	Spuren
Verseifungszahl	132,6
Säurezahl	2
Jodzahl	87,33
Hegner'sche Zahl	96,36
Reichert-Meissl'sche Zahl	1,41
Unverseifbares Fett	40,07%
Glyceringehalt	1,24%
Gesamtfettsäuren	{ Verseifungszahl . 182,4
	{ Jodzahl 94,5

Fasst man die vorstehenden Werthe zusammen, so ergibt sich folgende Zusammensetzung des untersuchten Walrathöles:

1. Unverseifbares Fett	40,07%
2. Flüssige nicht flüchtige Fettsäuren	38,00 „
Flüssige flüchtige Fettsäuren	1,41 „
3. Physetölsäure ca.	19,00 „
4. Feste Fettsäuren	{ Palmitinsäure 0,222% { 1,22 „
	{ Stearinsäure 0,998 „ {
5. Glyceringehalt	1,24 „
	<hr/>
	100,94%

Zum Schlusse seien die Ergebnisse der Arbeit in Kürze zusammengefasst. Die Arbeit zerfällt in zwei Theile. Der erste Theil beschäftigt sich mit der Untersuchung einer Reihe von Thranen: brauner Walrath, hellgelber Haifischthran, gelber Japanthran, röthlich-trüber Japanthran, heller Dorschleberthran, weisser Neufundländer Thran, Drei Kronen Thran, brauner Sejthran, gelbblanker Robbenthran, gelbblanker Sardin-

thran und braunblanker Sardinenthran. Es wurden die analytischen Konstanten dieser Thrane: spez. Gewicht, Erstarrungspunkt, Verseifungszahl, Säurezahl, Aetherzahl, Jodzahl, Gehalt an unverseifbarem Fett und Aschengehalt, so weit sie durch frühere Beobachter bestimmt waren, kontrolirt bezw. berichtigt, so weit sie unbekannt waren, festgestellt.

Der zweite Theil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Phyetölsäure und des Walrathöles. Die Phyetölsäure wurde nach dem Verfahren von Hofstädter dargestellt, ihre Zusammensetzung neu bestimmt und ihr chemischer Charakter als Kondensationsprodukt zweier Oelsäuremoleküle bezw. zweier Moleküle $C_{16}H_{30}O_2$ erkannt. Das Walrathöl wurde auf die Natur seiner Bestandtheile eingehend untersucht.

die
ht,
er-
en-
mt
nt

mit
h-
en
ng
n-
er
de
at.



N11< 51971596 090

KIT-Bibliothek

