

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Zur Kenntnis der Thrane und des Walrathöles

Halperin, Isaak

Karlsruhe, 1895

II. Untersuchung über Walrathöl und Physetölsäure

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

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 auscheidenden 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 Prozentgehalt 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

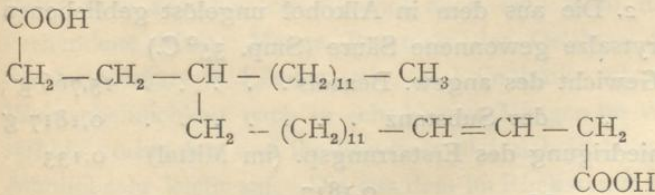
Verseifungszahl (Säurezahl) der Fettsäure.

	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 verdupeln.

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 kohlenurem Baryum neutralisirt, vom gebildeten $Ba-SO_4$ -Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat sammt den Waschwässern auf dem Wasserbade in einer Porzellschale 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 Sardinethran. 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 Oelsäuremoleculé bezw. zweier Moleculé $C_{16}H_{30}O_2$ erkannt. Das Walrathöl wurde auf die Natur seiner Bestandtheile eingehend untersucht.