

Strome trockener Luft. Die Bestimmung ergab:

	Geschreckte Schlacke	Nachträgl. geglühte Schlacke
Wasser	7,15 Proc.	3,55 Proc.

Die geschreckte Schlacke hat also unter diesen Umständen doppelt so viel Wasser gebunden als die nachträglich geglühte.

Bei Wiederholung des Versuches wurde in etwas anderer Weise verfahren. Die Schlackenpulver wurden in ein Rohr gefüllt, mit Wasser übergossen und das Rohr zugeschmolzen. Es wurden nun die so beschickten Glasrohre in schräger Lage während 12 Stunden auf 110° erhitzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur 3 Monate sich selbst überlassen. Erst jetzt wurden die Proben nach dem Öffnen der Rohre untersucht. Die geschreckte Schlacke war kräftig erhärtet und von grüner Farbe, die nachträglich geglühte Schlacke aber wieder leicht mit den Fingern zerdrückbar. Die in gleicher Weise ausgeführte Wasserbestimmung ergab in diesem Falle folgende Zahlen:

	Geschreckte Schlacke	Nachträgl. geglühte Schlacke
Wasser	10,71 Proc.	5,41 Proc.

Die Versuche zeigen, dass sowohl die geschreckte als auch die zerfallene Schlacke Wasser aufnehmen, dass aber erstere unter gleichen Umständen eine grössere Menge davon bindet und zugleich nicht unbedeutend erhärtet. Ferner ist ersichtlich, dass diese Wasseraufnahme nur sehr langsam vor sich geht. Sie ist unter den günstigsten Umständen in mehreren Monaten noch nicht zum Abschlusse gekommen und dürfte in der Praxis nach Verlauf einer bedeutend längeren Zeit noch nicht beendet sein, da hier die Cemente ja doch nicht immer feucht gehalten werden. Diese langsame Wasseraufnahme, die noch vor sich geht, wenn die Cemente bereits erhärtet sind, kann natürlich die Volumbeständigkeit nachtheilig beeinflussen.

Die angeführten Versuche über das Verhalten der basischen Hohofenschlacken und des Portlandcement haben leider die Frage nach der chemischen Constitution dieser hydraulischen Bindemittel ihrer Lösung nicht nennenswerth näher gebracht.

Über die festen Fettsäuren des Palmöls.

Von

H. Noerdlinger.

Vor Jahren benöthigte ich für eine experimentelle Arbeit eine grössere Menge reiner Palmitinsäure und liess mich durch eine Notiz in Schaedler's Technologie der Fette & Öle d. Pflanzenreichs verleiten, Palmkernöl als Ausgangsmaterial zu versuchen. Hierauf griff ich zum Palmöl, welches nach den Untersuchungen von Pelouze und Bondet, sowie von Fremy und Stenhouse aus Palmitinsäure, Ölsäure und deren Glyceriden bestehen sollte. Auch Schaedler (a. a. O. S. 615) und Beilstein bestätigen diese Zusammensetzung. Benedikt und Hazura (d. Z. 1889, 433) wiesen neuerdings Linolsäure im flüssigen Antheil des Palmöls nach, und Benedikt führt in der eben erschienenen 2. Auflage der „Analyse der Fette und Wacharten“ freie Palmitinsäure, Palmitin und Olein als Hauptbestandtheile des Palmöls auf. Nach diesen Angaben war zu erwarten, dass sich die Palmitinsäure ohne Mühe durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Fettsäuren des Palmöls rein erhalten lasse. Dies gelang indessen nicht und führte zu folgender Untersuchung.

Zur Verfügung stand reines Lagos-Palmöl. Dasselbe besass ziegelrothe Farbe und den charakteristischen veilchenartigen Geruch, schmolz bei 38° und ergab bei der Titration einen Säuregehalt von 50,8 Proc. (als Ölsäure berechnet).

Aus dem Fette wurde durch Verseifen, wiederholtes Aussalzen und Zersetzen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure die Fettsäure abgeschieden und durch mehrmaliges Umschmelzen auf Wasser gewaschen.

Der erstarrte röthlich gelb gefärbte Fettsäurekuchen wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Magnesiumacetatlösung fractionirt gefällt, eine zweite Portion durch fractionirte Destillation im Vacuum zerlegt.

Das äusserst langwierige Fällungsverfahren erforderte gegen 100 Fällungen. Jede einzelne Fällung wurde, nachdem der Alkohol völlig verjagt war, mit verdünnter Säure so lange gekocht, bis die abgeschiedene Fettsäure vollständig klar erschien und sodann letztere durch mehrmaliges Umschmelzen über Wasser von der Mineralsäure befreit.

Die einzelnen Stadien und Fractionen des Fällungsverfahrens zu beschreiben, würde zu weit führen; es sei nur erwähnt, dass

die ersten Fractionen schlecht krystallisirte, unreine Säuregemische ergaben, während die letzten Fractionen der ersten Reihen fast völlig reine Palmitinsäure ergaben. Diese Säure macht die Hauptmasse der festen Fettsäuren (etwa 98 Proc.) des Palmöls aus. Ihre Identificirung erfolgte durch Bestimmung des Schmelzpunkts, Siedepunkts im luftverdünnten Raum und Analyse der durch mehrfaches fractionirtes Füllen, Destilliren und Umkrystallisiren gereinigten Säure. Eine feste Fettsäure von geringerem Moleculargewicht als dem der Palmitinsäure konnte im Palmöl nicht nachgewiesen werden.

Die ersten Fractionen ergaben bei weiterem Fortschreiten des Fällungsverfahrens Säuregemische von höherem Schmelzpunkt, als dem der Palmitinsäure, endlich reine Stearinsäure. Auch diese Säure, von der in den festen Fettsäuren des Palmöls etwa 1 Proc. enthalten ist, wurde in derselben Weise wie die Palmitinsäure identificirt. Die Zwischenfractionen, bei deren Fällung sich einige auffallende Erscheinungen zeigten (die Magnesiasalze waren in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol ziemlich löslich), wurden, um daraus möglichst viel reine Palmitinsäure zu gewinnen, weiter fractionirt. Eine weitere Säure wurde nicht darin gesucht, da zwischen $C_{18}H_{36}O_2$ und $C_{16}H_{32}O_2$ nur eine Säure $C_{17}H_{34}O_2$ ausfallen konnte, deren Existenz in einem natürlich vorkommenden Fette nach den üblichen Anschauungen nicht anzunehmen war. Nach der Fällung der Stearinsäure folgten Fractionen, deren Säuren eine bis 52° absteigende Schmelzpunktcurve ergaben, welche allmählich wieder auf 55 bis 57° anstieg. Während nun weiteres Steigen des Schmelzpunktes bezw. Ausschcheidung reiner Palmitinsäure zu erwarten stand, sank der Schmelzpunkt nochmals um einige Grade und nun erst kamen Fractionen mit Palmitinsäure und entsprechend steigendem Schmelzpunkt. Mit dem Steigen der Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen stieg auch deren Krystallisationsfähigkeit, namentlich wurden bei den eben erwähnten Mittelfractionen, die bei 55 bis 57° schmolzen, besonders schöne Krystallisation beobachtet.

In Folge dessen gelang die Isolirung einer anscheinend reinen dritten Fettsäure, die trotz eifrigen Bemühens nicht weiter zerlegt werden konnte.

Diese Säure ist in den üblichen Lösungsmitteln leichter löslich, als die Stearin- und Palmitinsäure, sie schmilzt bei $56\frac{1}{2}$ bis 57° und erstarrt in grossen glasglänzenden Tafeln. Aus Alkohol krystallisirt sie in grossen silberglänzenden Schuppen. Ihr Barytsalz,

Bleisalz und Silbersalz sind wie das Magnesiumsalz in Alkohol schon in der Kälte ziemlich löslich, leichter in der Wärme. Die Analysen dieser Salze gaben für die Formel $C_{17}H_{34}O_2$ gut stimmende Resultate.

Die fractionirte Destillation einer zweiten Portion der Rohsäuren des Palmöls geschah unter einem Druck von 15 mm und erforderte nur 6 Fractionsreihen mit durchschnittlich je 3 Fractionen, zusammen also 18 Fractionen. Zur Trennung von Fettsäuregemischen ist diese Methode weit bequemer, als die Fällungsmethode, weil nicht nur der Schmelzpunkt jeder Fraction direkt (ohne vorbereitende Manipulationen wie Salzzeretzung, Verjagen von Alkohol u. s. w.) bestimmt werden kann, sondern weil in der Beobachtung des Siedepunktes ein Kriterium gegeben ist, nach welchem der Gang der Fractionirung geregelt werden kann. Als höchst siedende Säure wurde auch hierbei Stearinsäure — unter 15 mm Druck bei 233 bis 234° siedend, bei 69° schmelzend, in grossen schönen Krystallblättern erstarrend — und als niedrigst siedende Säure Palmitinsäure mit dem Schmelzpunkt 63° erhalten. Die Mittelfractionen lieferten neben viel Palmitinsäure nach wiederholter Rectification im Vacuum eine in reinem Zustande unter 15 mm Druck bei 223 bis 225° siedende, bei 57° schmelzende und in grossen glasglänzenden Krystalltafeln krystallisirende dritte Säure.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

0,1014 g Salz enthalten	0,0290 g = 28,59 Proc. Ag.
0,1129 g „	0,0320 g = 28,52 „ „
berechnet für $C_{17}H_{34}O_2$ Ag	28,65 „ „

Ausser der Analyse weist auch der Siedepunkt auf eine normale Heptadecylsäure $C_{17}H_{34}O_2$ hin.

Da es mir nicht möglich war, die Säure in einzelne Bestandtheile zu zerlegen, so konnte ich mich nicht dagegen verschliessen, sie als einheitliche Substanz anzusehen. Sie ist vielleicht identisch mit der vor Kurzem von Gérard im Fette von *Datura stramonium* nachgewiesenen Säure $C_{17}H_{34}O_2$, die Gérard „acide daturique“ nennt, deren Schmelzpunkt indessen 2 Grade niedriger (55°) ist.

Die festen Fettsäuren des Palmöls bestehen sonach nicht nur aus Palmitinsäure, sondern es sind darin auch geringe Mengen (etwa 1 Proc.) Stearinsäure und etwa ebenso viel einer bei 57° schmelzenden, unter 15 mm Druck zwischen 223 und 225° siedenden Heptadecylsäure enthalten, deren Untersuchung gelegentlich fortgesetzt wird.