

auch ein Bericht über die Zukunft der Fabrikation von Alkali und Chlor in Italien⁶⁷⁾, aus dem hervorgeht, daß diese Fabrikation dortselbst gute Fortschritte macht und schon ziemlich entwickelt ist.

Über die Verhältnisse der englischen und amerikanischen Industrie geben die bereits im Laufe obiger Abhandlung zitierten Arbeiten von Townsend und Kershaw verschiedene Aufschlüsse, auf die näher einzugehen sich jedoch um so mehr erübrigst, als die Angaben bei beiden Autoren zum großen Teil ungenau und insbesondere in bezug auf die investierten Kapitalien und verwendeten Kräfte sehr unzuverlässig sind.

Beiträge zur Fettanalyse: Über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren.



Von Dr. W. FAHRION.

Eingeg. 21.7. 1904.

Vor einiger Zeit haben Partheil und Ferié¹⁾ ein Verfahren zur Fettuntersuchung mitgeteilt, welches auf folgenden Voraussetzungen beruht:

Die Methode von Varrentrapp, bzw. Farnsteiner zur Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (durch Ausziehen der Bleisalze mit Äther oder Benzol) liefert aus dem Grunde keine zuverlässigen Resultate, weil Stearin- und Palmitinsäure, wenn sie gemeinsam mit Ölsäure als Bleisalze gefällt werden, auch gemischte, in Äther und Benzol unlösliche Salze bilden. Dagegen lassen sich Stearin- und Palmitinsäure von den ungesättigten Fettsäuren durch die Unlöslichkeit ihrer Lithiumsalze in 50% Alkohol trennen. Ein Teil der Myristinsäure fällt hierbei mit aus, doch ist das Lithiummyristat in kaltem, absolutem Alkohol löslich und läßt sich dadurch beseitigen. Der Rest der Myristin-, sowie die Laurinsäure lassen sich von den ungesättigten Fettsäuren nach der Methode von Farnsteiner trennen, weil jene beiden Säuren mit Ölsäure keine gemischten Bleisalze bilden. Schließlich läßt sich die Ölsäure von den „höher ungesättigten Fettsäuren“ durch die Unlöslichkeit ihres Barytsalzes in wasserhaltigem Äther trennen.

Es wurde schon von verschiedenen Seiten²⁾

auf die Unzuverlässigkeit der seitherigen Trennungsmethoden hingewiesen, ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, etwas Besseres an ihre Stelle zu setzen. Es wäre daher als ein großer Fortschritt zu begrüßen, wenn die neue Methode durchweg so günstige Resultate liefern würde, wie sie anscheinend P. und F. für Butterfett, Margarine, Schweineschmalz und Menschenfett erhalten haben. Leider ist dies, wie nachstehend gezeigt werden soll, nicht der Fall.

Schon der Umstand, daß stearin- und palmitinsaures Lithium in heißem 50%igen Alkohol vollkommen löslich sind, weist darauf hin, daß die Fällung keine quantitative ist. Mir ist aus der anorganisch-analytischen Chemie kein Fall bekannt, wo sich ein Niederschlag in der Flüssigkeit, aus welcher er quantitativ abgeschieden werden soll, beim Erwärmen vollständig auflöst. Dagegen ist es eine bekannte Tatsache, daß bei dem Prozeß des Umkristallisierens Verluste nicht zu vermeiden sind, und daß die Ausbeute durch die Konzentration der Lösung und durch die Temperatur stark beeinflußt wird. Schließlich sprechen auch schon die von P. und F. angegebenen Löslichkeitszahlen dafür, daß die betreffenden Lithiumniederschläge keineswegs ein so kleines Löslichkeitsprodukt³⁾ haben, als eine einigermaßen genaue Analyse erfordert. Beispielsweise wird angegeben, daß 100 ccm Wasser von 18° 11 mg, 100 ccm Alkohol von 18° 80 mg Lithiumpalmitat lösen. Nimmt man für 100 ccm 50%igen Alkohol das Mittel mit 45 mg an und zieht ferner in Betracht, daß P. und F. mit 1 g Fett und etwas über 100 ccm Flüssigkeit arbeiten, so läßt sich voraussehen, daß ein Fett, welches von gesättigten Fettsäuren lediglich 4% Palmitinsäure enthält, nach der Methode P. und F. ein negatives Resultat liefern wird. In der Tat versagt denn auch die Methode bei geringen Mengen gesättigter Fettsäuren vollständig, und auch bei größeren Mengen bleibt ein keineswegs zu vernachlässigender Anteil in Lösung. Andererseits bleiben, wenigstens in den von mir untersuchten Fällen, die ungesättigten Fettsäuren durchaus nicht vollständig in Lösung, sondern ein nicht unbeträchtlicher Teil derselben fällt mit aus, und die ungesättigten Lithiumsalze sind durch Auswaschen nicht zu beseitigen. Den Beweis für diese Behauptungen mögen die folgenden Versuche erbringen.

Versuch 1. 0,5055 g chemisch reine Stearinäure⁴⁾ wurden in 50 ccm Alkohol

⁶⁷⁾ Elektrochem. Z. 10, 239.
¹⁾ Zur Kenntnis der Fette, Ar. d. Pharmacie 1903, 545.

²⁾ Vgl. auch meine Abhandlung: Über die Zusammensetzung des Leinöls und über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren, diese Z. 1903, 1193. Bei Drucklegung derselben war mir die Arbeit von P. und F. noch nicht bekannt.

³⁾ Vgl. Ostwald, Grundlagen der analytischen Chemie, S. 75.

⁴⁾ Von Kahlbaum.

(96%) gelöst, die Lösung mit $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge genau neutralisiert und das Volumen durch Wasser auf 100 ccm gebracht. Das Gemisch war somit nicht ganz 50%, wie P. und F. vorschreiben, ein großer Nachteil kann dies aber kaum sein, da ja die gesättigten Lithiumsalze in Wasser schwerer löslich sind als in Alkohol. Über den anzuwendenden Überschuß des Füllungsmittels machen P. und F. keine Angabe, ich habe daher im allgemeinen auf 1 g Fettsäure oder Fett 1 g Lithiumacetat angewendet, im vorliegenden Fall 5 ccm einer 10%igen Lösung in 50%igem Alkohol. Der entstandene Niederschlag wurde durch Erwärmen gelöst und die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde filtriert, mit 50%igem Alkohol ausgewaschen und Niederschlag wie Filtrat, letzteres nach Verjagung des Alkohols, mit Salzsäure zersetzt und mit Petroläther ausgeschüttelt²⁾.

Gefällt 0,474 g = 94,0% Stearinsäure,
Nicht gefällt 0,026 g = 5,1% "

Versuch 2. Angewendet 0,506 g chemisch reine Palmitinsäure⁴⁾, 0,5 g Lithiumacetat, Ausführung wie oben.

Gefällt 0,421 g = 83,2%,
Nicht gefällt 0,071 g = 14,3%⁵⁾.

Versuch 3. Angewendet 0,5205 g Palmitinsäure, 2,5 g Lithiumacetat

Gefällt 0,492 g = 94,5%,
Nicht gefällt 0,0295 g = 5,6%.

Versuch 4. Da bei der Untersuchung von Neutralfetten die vorschriftsmäßig zu fällende, neutrale Seifenlösung auch Glycerin und Natriumacetat enthält, so wurde Versuch 2 mit der Abänderung wiederholt, daß vor der Fällung ca. 0,15 g Glycerin und ca. 0,3 g Natriumacetat zugefügt wurden.

Angewendet 0,5155 g Palmitinsäure, 0,5 g Lithiumacetat,

Gefällt 0,466 g = 90,4%,
Nicht gefällt 0,044 g = 8,5%.

Zu einigen weiteren Versuchen diente die schon früher²⁾ erwähnte, käufliche Ölsäure⁴⁾, welche anstatt 89,9 die Jodzahl 103,6 ergeben hatte. Nach nunmehrigem, etwa halbjährigem Stehen war die Jodzahl auf 97,9 gesunken⁶⁾. Da frühere Vorschriften zur Reindarstellung der Ölsäure von dem linolsäurehaltigen Olivenöl ausgingen, so war ein Linolsäuregehalt der Ölsäure wahrscheinlich. In der Tat ließ sich ein solcher

auf folgendem Wege qualitativ nachweisen. 5 g Ölsäure wurden nach Hazuras Vorschrift oxydiert (auf 3 g Fettsäure 1 g NaOH und 200 ccm H₂O, dazu 3 g KMnO₄ in 200 ccm H₂O) und das Filtrat mit HCl angesäuert. Der abfiltrierte, durch Eindampfen mit Alkohol entwässerte Niederschlag wurde mit kaltem Äther behandelt, wobei der unoxydiert gebliebene Anteil, eine geringe Menge Dioxystearinsäure, Azelaïnsäure usw. in Lösung gehen. Der Rückstand wurde dreimal mit je 200 ccm Wasser ausgekocht und siedendheiß filtriert. Da die Dioxystearinsäure in Wasser unlöslich ist, so kann hierbei nur das Oxydationsprodukt von Linolsäure, die Sativinsäure, in Lösung gehen, und in der Tat schied letztere beim Erkalten eine beträchtliche Menge weißer Flocken ab, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 154—155° schmolzen. Zwar gibt Hazura⁷⁾ für die Sativinsäure den Schmelzp. 173° an, ich habe indessen schon vor Jahren⁸⁾ aus Baumwollsamenschalen und Schweinfett Sativinsäure dargestellt, welche schon bei 152° schmolz und trotzdem bei der Verbrennung Zahlen lieferte, welche auf die Formel C₁₈H₃₆O₆ stimmten. Ich halte daher durch obigen Versuch das Vorkommen einer ungesättigten Fettsäure C₁₈H₃₂O₂⁹⁾ in der käuflichen Ölsäure für erwiesen.

Außerdem enthielt sie aber auch noch gesättigte Fettsäuren: bei längerem Stehen in der Winterkälte schied sie rein weiße Kristallchen ab, welche bei Zimmertemperatur längere Zeit brauchten, bis sie sich in dem flüssig gebliebenen Anteil wieder auflösten. Schon die geringe Menge sprach gegen die Annahme kristallisierter Ölsäure, und eine quantitative Bestimmung nach der schon früher²⁾ benutzten Methode wies zum mindesten auf Palmitinsäure hin.

Versuch 5. Angewendet 5,031 g käufl. Ölsäure, Lösung in 50 ccm Alkohol, Fällung (ohne Neutralisation) mit 5 g Blei-acetat in 50 ccm Wasser, Ausziehen des Niederschlags mit Äther. Erhalten aus den ätherunlöslichen Bleisalzen

0,107 g = 2,2% feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 54°,
Jodzahl , 9,8.

Versuch 6. Angew. 0,990 g käufl. Ölsäure, 1 g Lithiumacetat, Ausführung wie bei Versuch 1. Nach 24ständigem Stehen hatte sich noch keine Spur von Niederschlag

⁵⁾ Daß die Löslichkeit der gesättigten Lithiumsalze mit fallendem Molekulargewicht zunimmt, geht schon aus den Löslichkeitsangaben von P. und F. hervor.

⁶⁾ Auch P. und F. erwähnen eine von Kahlbaum bezogene Ölsäure mit der Jodzahl 98,3.

⁷⁾ Diese Z. 1888, 313.

⁸⁾ Chem.-Ztg. 1893, 610.

⁹⁾ Nach Fokins Ansicht (vgl. Chem. Rev. 1902, 190) ist die Linolsäure aus verschiedenen Fetten verschieden.

gebildet, dagegen war nach zwei Tagen eine geringe Ausscheidung zu konstatieren. Nach drei Tagen wurde filtriert.

Gefällt 0,037 g = 3,7% Fettsäuren,
Jodzahl derselben 87,7.

Die gefällten Fettsäuren blieben auch nach längerem Stehen vollkommen flüssig.

Versuch 7. Angew. 5,450 g käufl. Ölsäure, Lösung in 50 ccm Alkohol, Fällung (ohne Neutralisation) mit 5 g Lithiumacetat in 50 ccm Wasser, achttägiges Stehenlassen, teilweise bei +4°.

Gefällt 0,471 g = 8,6% Fettsäuren,
Jodzahl derselben 79,3.

Die gefällten Fettsäuren blieben auch diesmal wieder lange Zeit flüssig, schließlich schieden sie aber doch eine kleine Menge weißer Kriställchen ab.

Bessere Resultate als die käufliche Ölsäure lieferte das Leinöl, und zwar wurden die Versuche mit demselben Öl ausgeführt, das auch zu meinen früheren Untersuchungen²⁾ gedient hatte.

Versuch 8. Angew. 1,009 g Leinöl, 1 g Lithiumacetat, Ausführung wie bei Versuch 1.

Gefällt 0,071 g = 7,0% feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 54°,
Jodzahl , 22,5.

Versuch 9. Angew. 2,048 g Leinöl, 2 g Lithiumacetat, also annähernd doppelte Konzentration wie bei Nr. 8. Durch den Waschalkohol trübe sich das Filtrat von der ersten Fällung, nach weiteren 24 Stunden wurde zum zweiten Male filtriert.

Gefällt a) 0,137 g = 6,7% feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 56°,
Jodzahl , 15,3.

b) 0,027 g = 1,3% Fettsäuren.

Versuch 10. Angew. 1,022 g Leinöl, 5 g Lithiumacetat in 20 ccm 50%igem Alkohol, Ausführung wie bei Nr. 1. Auch hier trübe sich das erste Filtrat und wurde nach 24 Stunden nochmals filtriert.

Gefällt a) 0,0745 g = 7,3% feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 55°,
Jodzahl , 22,9,
b) 0,034 g = 3,4% , ,
Schmelzp. derselben 43°,
Jodzahl , 60,4.

Zum Schluß wurden noch einige Versuche mit einem Fett ausgeführt, bei welchem — im Gegensatz zum Leinöl — der Gehalt an gesättigten Fettsäuren denjenigen an ungesättigten übersteigt, nämlich mit einem Rindstalg. Seine Jodzahl wurde zu 34,5

(Kontrolle 34,4), seine Hehnerzahl zu 94,2¹⁰⁾ (Kontrolle 93,8) ermittelt. Hieraus berechnet sich sein Gehalt an ungesättigten Fettsäuren zu 38,4%, sein Gehalt an gesättigten Fettsäuren zu 55,8%, wenn man die geringe Menge Unverseifbares vernachlässigt und annimmt, daß „höher ungesättigte Fettsäuren“ nicht vorhanden sind.

Versuch 11. Angew. 1,045 g Talg, 1 g Lithiumacetat, Ausführung wie bei Versuch 1.

Gefällt 0,478 g = 45,7% feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 56°,
Jodzahl , 5,2,

Nicht gefällt 0,515 g = 49,2% Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 30°,
Jodzahl , 67,5.

Versuch 12. Angew. 1,109 g Talg, 3 g Lithiumacetat.

Gefällt 0,584 g = 52,6% feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 55°,
Jodzahl , 7,1.

Nicht gefällt 0,452 g = 40,8% Fettsäuren,
Jodzahl derselben 75,8.

Die nicht gefällten Fettsäuren blieben auch bei längerem Stehen vollkommen flüssig.

Aus den vorstehenden Versuchen glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können. Die Menge des Lithiumniederschlags steigt mit der Konzentration der Lösung (Versuch 7,9), sowie mit dem Überschuß des Fällungsmittels (Versuch 3, 10, 12). Dasselbe habe ich bei analogen Versuchen mit Baryumacetat und 70%igem Alkohol konstatiert²⁾. Einer vermehrten Fällung der gesättigten entspricht aber regelmäßig auch eine vermehrte Ausscheidung der ungesättigten Fettsäuren. Auch Körper, welche mit der Reaktion an sich nichts zu tun haben, wie Glycerin und Natriumacetat (wahrscheinlich nur das letztere), scheinen durch ihre bloße Gegenwart die Fällung zu begünstigen (Versuch 4). Im Zusammenhang hiermit dürfte auch der bei der Verseifung angewandte Alkaliüberschuß, welcher bei der Neutralisation in Acetat übergeführt wird, auf die Reaktion von einem gewissen Einfluß sein.

Da das Lithium einwertig ist, so kann die Mitfällung der ungesättigten Fettsäuren nicht auf der Bildung von Doppelsalzen beruhen. Wenn die ungesättigten Lithiumsalze rein mechanisch mitgerissen würden, so müßten sie sich durch Auswaschen beseitigen lassen, oder zum mindesten durch eine wieder-

¹⁰⁾ Der Talg enthielt geringe Mengen von Feuchtigkeit und von petrolätherunlöslichen Oxyäsuren.

holte Fällung, wie sie in der anorganischen Analyse des öfteren ausgeführt wird. Beides ist aber nicht der Fall, wie nachstehender

Versuch 13 zeigt. Angew. 1,007 g Talg, 3 g Lithiumacetat. Der Niederschlag wurde mit insgesamt 50 ccm 50%igem Alkohol sorgfältig ausgewaschen, wobei die Wirkung des Waschalkohols durch öfteres Umrühren des Filterinhalts mit einem kleinen Glasstab unterstützt wurde.

Gefällt 0,530 g = 52,6% feste Fettsäuren. Dieselben wurden mit 3 g Lithiumacetat nochmals gefällt und der Niederschlag wiederum mit 50 ccm 50%igem Alkohol ausgewaschen.

Gefällt 0,467 g = 46,4% feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 57°,
Jodzahl , 2,2.

Auf Grund dieses und der früheren Versuche kann ich mir die Vorgänge bei der Lithiumfällung vorläufig nur folgendermaßen erklären:

Die ungesättigten Lithiumsalze sind zwar an sich in 50%igem Alkohol vollkommen löslich, durch die Gegenwart gesättigter Lithiumsalze, zu welchen auch das Lithiumacetat gehört, werden sie aber darin teilweise unlöslich. Die gesättigten Lithiumsalze sind schon an sich in 50%igen Alkohol keineswegs unlöslich, und diese Unlöslichkeit wird durch die Gegenwart ungesättigter Lithiumsalze noch vermindert. Es treten daher bei der Fällung von Fettsäuregemischen Gleichgewichtszustände ein, bei welchen die relativen Mengen und die Molekulargewichte der einzelnen Fettsäuren, der Überschuß des Fällungsmittels, die Konzentration der Lösung und auch die Temperatur von Einfluß sind.

Nun bringen ja P. und F. die durch Lithiumacetat gefällten Fettsäuren nicht direkt zur Wägung, sondern sie lösen die gefällten Lithiumsalze in 100 ccm warmem, absolutem Alkohol, aus welchem sich beim Erkalten das Stearat und Palmitat wieder abscheiden, während das Myristat in Lösung bleibt. Mit letzterem dürften auch die mitgefällten ungesättigten Lithiumsalze zum weitaus größten Teil in Lösung bleiben und können der weiteren Analyse wieder zugeführt werden. Andererseits wird zweifellos auch wieder ein geringer Teil des Stearats und Palmitats in Lösung bleiben, und zwar von letzterem, als dem leichter löslichen, relativ mehr als von ersterem. Das Verhältnis Stearinäure : Palmitinsäure hat sich somit in

dem Fettsäuregemisch, das P. und F. schließlich zur Wägung bringen, schon zweimal zugunsten der Stearinäure verschoben. Ganz abgesehen davon halte ich es für eine ziemlich heikle Aufgabe, in einem Fettsäuregemisch, von welchem noch nicht $\frac{1}{2}$ g zur Verfügung steht¹¹⁾, und dessen Komponenten keine allzu große Differenz im Molekulargewicht aufweisen (Stearinäure 284, Palmitinsäure 256), das Verhältnis jener Komponenten auf indirektem Wege (aus der Säurezahl oder dem Baryumgehalt des Barytsalzes) zu ermitteln. Ich kann daher den betreffenden Zahlen von P. und F. kein allzu großes Vertrauen entgegenbringen.

Die Behauptung, daß die Myristin- und Laurinsäure mit der Ölsäure keine gemischten Bleisalze bilden, habe ich nicht nachgeprüft. Aber auch wenn sie zutrifft, und die ungesättigten Bleisalze vollständig in Lösung bleiben, so dürfte letzteres zweifelsohne auch für einen Teil des Bleimyristats und -laurinats gelten, und daher die Trennung auch hier wiederum keine quantitative sein. Sehr wahrscheinlich steigt auch die Löslichkeit der gesättigten Bleisalze in Äther und Benzol mit fallendem Molekulargewicht.

Was die weitere Behauptung betrifft, daß ölsaures Baryum in wasserhaltigem Äther unlöslich sei, während die Barytsalze der „höher ungesättigten Fettsäuren“ sich darin lösen, so wird als Beweis hierfür nur angegeben, daß „leinölsaures Baryum“, aus Leinöl nach der Schülerschen Vorschrift²⁾ dargestellt, in trockenem Äther so gut wie unlöslich, in wasserhaltigem dagegen löslich war. Nun enthält aber das Leinöl bekanntlich neben „höher ungesättigten Fettsäuren“ auch Ölsäure (nach Mulder ca. 10, nach Hazura ca. 5, nach Fahrion ca. 20%), und P. und F. hätten also zunächst beweisen müssen, daß ihr „leinölsaures Baryum“ frei von ölsaurem Baryum war, oder daß die Ölsäure durch den Schülerschen Reinigungsprozeß beseitigt wird. Dieser Beweis dürfte kaum gelungen sein, jedenfalls sprechen die nachstehend beschriebenen Versuche gegen die Behauptung, daß nur die Barytsalze der „höher ungesättigten Fettsäuren“ in wasserhaltigem Äther löslich sind.

Versuch 14. Von dem weiter oben erwähnten Rindstalg wurden annähernd 5 g in üblicher Weise verseift, die wässrige Seifenlösung mit Essigsäure neutralisiert und mit 5 g Baryumacetat (in wässriger Lösung) gefällt. Die Barytsalze wurden durch Leinwand filtriert und mit der Hand kräftig aus-

¹¹⁾ Nach Benedikt-Ulzer, S. 228, sollen mindestens 5 g in Arbeit genommen werden.

gepreßt. Trotzdem enthielten sie noch ziemlich viel Wasser, welches sich beim nachherigen Ausschütteln mit Äther am Boden des Kolbens in Tropfen ansammelte. Der Äther war somit sicher wasserhaltig. Die nach längerem Stehen filtrierte, vollkommen klare, ätherische Lösung wurde im Scheide-trichter mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt, ergab aber keinerlei Ausscheidung. Nach der Zersetzung mit Salzsäure hinterließ der Äther ca. 0,3 g flüssige Fettsäuren, in welchen man es also nach P. und F. mit „höher ungesättigten Fettsäuren“ zu tun haben müßte. Indessen ergab die Permanganatoxydation als Hauptprodukt Dioxystearinsäure. Der beim Ansäuern des alkalischen Filtrats erhaltene Niederschlag hinterließ nach der Behandlung mit Petroläther ca. 80 mg nahezu weißer Säure. Sie wurde mit siedendem Wasser erschöpft, die Filtrate ergaben aber, auch nach dem Einengen, beim Erkalten nur eine minimale Trübung. Der Talg kann somit Linol- und Linolensäure nur in verschwindenden Mengen enthalten. Auch die Prüfung auf Isolinolensäure in einer schon früher¹²⁾ angegebenen Weise ergab ein negatives Resultat. Dagegen lieferte der unlösliche Rückstand, dessen Menge durch das Ausziehen mit siedendem Wasser kaum vermindert worden war, beim Umkristallisieren aus Alkohol die charakteristischen, perlmuttenglänzenden Blättchen der Dioxystearinsäure, Schmelzp. 130—131°. Nach Farnsteiner¹²⁾ ist hiermit allerdings noch nicht bewiesen, daß das Ausgangsmaterial Ölsäure war. Er behandelte die Barytsalze der ungesättigten Talgfettsäuren mit einem Gemisch von 95 Tln. Benzol und 5 Tln. Alkohol und fand, daß nur ein geringer Anteil in der Kälte in diesem Gemisch löslich ist, während der weit-aus größere Anteil sich beim Erkalten ausscheidet. Aber auch dem ersten Anteil liegt eine Säure $C_{18}H_{34}O_2$, die „Nichtölsäure“, zugrunde, denn sie liefert bei der Oxydation mit Permanganat Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 131°. Somit würde die Ölsäure des Talgs — und der meisten anderen Fette — aus zwei verschiedenen Isomeren bestehen. Es erhebt sich von selbst die Frage, ob nicht die „höher ungesättigten Fettsäuren“ von P. und F. im Falle des Talgs mit der „Nichtölsäure“ Farnsteiners identisch sind, bzw. ob die Lösungsmittel „wasserhaltiger Äther“ und „alkoholhaltiges Benzol“ sich gegenüber den ungesättigten Barytsalzen analog verhalten. Ich habe indessen diese Frage nicht weiter verfolgt, es genügte mir der Nachweis, daß die „höher ungesättigten

Fettsäuren“ von P. und F. jedenfalls auch eine Säure $C_{18}H_{34}O_2$ enthalten können.

Daß mein Versuchstalg nur Spuren von „höher ungesättigten Fettsäuren“ enthielt, zeigten auch die Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren.

Versuch 15. Aus ca. 5 g Talg wurden durch Fällung der rein wässerigen Seifenlösung die Barytsalze dargestellt und noch feucht mit Äther behandelt. Die ätherische Lösung wurde mit Salzsäure zersetzt und der Verdunstungsrückstand mit Petroläther aufgenommen. Die so erhaltene flüssige Fettsäure a (ca. 0,37 g) ergab die Jodzahl 88,4 (berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$ 89,9). Sie blieb auch bei längerem Stehen vollkommen flüssig. Aus den ätherunlöslichen Barytsalzen wurden die Fettsäuren abgeschieden, in die Bleisalze übergeführt und diese, wiederum in feuchtem Zustand, mit Äther ausgezogen. Auch die so erhaltene ungesättigte Fettsäure b blieb beim Stehen vollkommen flüssig, zeigte aber nur die Jodzahl 76,1. Da die gesättigten Bleisalze, wie schon Mulder fand, in Äther nicht ganz unlöslich — ihre Barytsalze scheinen darin nahezu unlöslich zu sein — sind, so deutet diese für die Ölsäure zu niedrige Jodzahl auf einen Gehalt an gesättigten Fettsäuren hin. In der Tat ließen sich solche durch die Permanganatoxydation nachweisen. Der beim Ansäuern des alkalischen Filtrats erhaltene Niederschlag wurde mit Petroläther ausgezogen, die Lösung mit Wasser gewaschen und zur Trockene gebracht. Die so erhaltenen Fettsäuren zeigten den Schmelzp. 40° und die Jodzahl 7,1. Der petrolätherunlösliche Rückstand enthielt wiederum nur eine minimale Menge Sativinsäure.

Versuch 16. Angew. 1,1325 g Talg. Die wie bei den vorangehenden Versuchen dargestellten Barytsalze wurden vor der Extraktion durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol entwässert. Erhalten aus den ätherunlöslichen Barytsalzen

$$0,875 \text{ g} = 77,3\% \text{ Fettsäuren.}$$

Anstatt 6—8% wie bei den allerdings nicht quantitativ durchgeführten Versuchen 14 und 15 waren somit hier ca. 17% ungesättigte Fettsäuren in Form der Barytsalze in Lösung gegangen. Hierbei ist zwar zu berücksichtigen, daß eine relativ größere Menge Äther zur Anwendung kam, andererseits zeigen aber auch spätere Versuche, daß durch einen geringen Gehalt des Äthers an Wasser oder Alkohol seine lösende Kraft gegenüber den fettsauren Salzen sehr wesentlich beeinflußt wird.

Versuch 17. Angew. 5,024 g der wiederholt erwähnten käuflichen Ölsäure, Lö-

¹²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 161.

sung in 50 ccm Alkohol, Fällung durch 5 g Baryumacetat in 50 ccm Wasser. Nach längerem Stehen wurde filtriert, der (unausgewaschene) Niederschlag in den Kolben zurückgebracht und direkt mit Äther behandelt. Am Boden des Kolbens schied sich mindestens 1 ccm Flüssigkeit ab, so daß der Äther sicher wasserhaltig war, außerdem enthielt er allerdings auch etwas Alkohol. Erhalten aus der ätherischen Lösung

1,489 g = 29,6% flüssige Fettsäuren,
Jodzahl derselben 103,4.

Daß sie Ölsäure enthielten, wurde diesmal in etwas anderer Art nachgewiesen. Die bei der Permanganatoxydation durch Ansäuern des alkalischen Filtrats erhaltenen Säuren wurden zunächst, zur Entfernung des Unoxydierten, mit Petroläther und dann dreimal mit je 100 ccm kalten Äthers behandelt. Der Verdunstungsrückstand der vereinigten ätherischen Auszüge ergab beim Umkristallisieren aus Alkohol Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 131°.

Versuch 18. Angew. 5,750 g käufliche Ölsäure. Lösung in der berechneten Menge wässriger Natronlauge, Fällung mit wässriger Baryumacetatlösung in der Wärme, direktes Ausziehen der noch stark wasserhaltigen Barytsalze mit Äther. Erhalten aus der ätherischen Lösung

0,997 g = 17,3% flüssige Fettsäuren,
Jodzahl derselben 91,1.

Die Fettsäuren waren, wahrscheinlich infolge von Polymerisation, ziemlich dickflüssig und lieferten bei der Oxydation nur eine ganz geringe Menge Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 131—132°.

Versuch 19. Angew. 5,013 g Leinöl, Ausführung wie bei Nr. 17. Erhalten aus den ätherunlöslichen Barytsalzen

0,400 g = 9,8%¹³⁾ feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 52°,
Jodzahl 22,3.

Versuch 20. Angew. 5,063 g Leinöl, Fällung der reinwässerigen, neutralen Seifenlösung mit wässriger Baryumacetatlösung usw. wie bei Nr. 18. Erhalten aus den ätherunlöslichen Barytsalzen

1,130 g = 22,3% Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 42—43°,
Jodzahl , 103,6.

¹³⁾ Ähnlich wurde seinerzeit²⁾ die „Leinölsäure“ dargestellt, aus deren Jodzahl ein Rückschluß auf den Gehalt des Leinöls an gesättigten Fettsäuren gezogen wurde. Zwar geschah die Fällung aus rein wässriger Lösung, doch wurden die Barytsalze nachher mit Sand gemischt und wiederholt mit Alkohol eingedampft.

Die hohe Jodzahl beweist, daß diesmal auch „höher ungesättigte Fettsäuren“ bei den ätherunlöslichen Barytsalzen zurückgeblieben waren. Eine Bestimmung der gesättigten Fettsäuren in dem nach Ermittlung von Schmelzp. und Jodzahl verbliebenen Rest von 1,0015 g wie bei Versuch 5 ergab

0,370 g = 8,2% feste Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 55°,
Jodzahl , 18,6.

Auf Grund der Versuche 14—20 glaube ich mit Sicherheit behaupten zu können, daß die Ansicht, durch Behandlung der Barytsalze mit wasserhaltigem Äther lasse sich eine scharfe Trennung der ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{34}O_2$ von den ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$ bewirken, irrig ist. Damit soll aber wiederum keineswegs bestritten werden, daß diese Untersuchungsweise zur Identifizierung von Fetten und Ölen mit Vorteil herangezogen werden kann.

Noch schwieriger als die Barytsalze scheinen die Lithiumsalze in Äther löslich zu sein:

Versuch 21. Angew. 1,0975 g Talg, Ausführung genau wie bei Versuch 16, unter Ersatz des Baryumacetats durch Lithiumacetat. Erhalten aus den ätherunlöslichen Lithiumsalzen

0,940 g = 85,7% Fettsäuren.

Da der wiederholt erwähnte Rindstalg als praktisch frei von „höher ungesättigten Fettsäuren“ angesehen werden konnte, so wurden mit ihm einige Versuche zu dem Zweck ausgeführt, ein Urteil über die Menge der gesättigten Fettsäuren zu erhalten, welche sich bei der Methode Varrentrapp oder Farnsteiner der Bestimmung entziehen. Aus der Jodzahl der gefällten Fettsäuren und dem wirklichen Gehalt des Talgs an gesättigten Fettsäuren (55,8%, s. o.) läßt sich das Manko leicht berechnen. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Angew. g Talg	Gefunden feste Fettsäuren				Proz. unges. Fettsäuren gefällt	Proz. ges. Fettsäuren nicht gefällt
		g	Proz.	F.	Jodzahl		
22.	1,029	0,599	58,2	53°	12,1	7,8	5,4
23.	1,0495	0,6035	57,5	53°	11,5	7,4	5,7
24.	1,013	0,538	53,1	53-54°	8,9	5,3	8,0
25.	1,039	0,5555	53,5	54-55°	8,2	4,9	7,2
26.	1,0325	0,5455	52,8	54°	8,0	4,7	7,7
27.	1,0695	0,425	39,8	55-56°	4,3	1,9	17,9
28.	1,045	0,526	50,3	54-55°	6,8	3,8	9,3
29.	1,047	0,537	51,3	54-55°	6,9	3,9	8,4
30.	1,009	0,5665	56,1	53°	10,6	6,6	6,3
31.	1,080	0,620	57,4	53-54°	11,2	7,2	5,6

Über die Ausführung der Versuche ist folgendes zu bemerken. Bei Versuch 22 und 23 wurden die Bleisalze aus neutraler wässriger Lösung mit wässriger Bleiacetatlösung gefällt und in feuchtem Zustand mit Äther behandelt. Bei Versuch 24 wurden die ebenso dargestellten Bleisalze vor dem Extrahieren 3—4 Stunden auf 110—120° erhitzt. Bei Versuch 25 geschah die Entwässerung durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol. Bei Versuch 26 wurde statt mit wässrigen Lösungen mit solchen in 50%igem Alkohol gearbeitet und die Bleisalze ebenfalls durch Eindampfen mit Alkohol entwässert. Versuch 27 ist eine Wiederholung von 26, die erhaltenen Fettsäuren (51,4%) wurden aus saurer wässrig-alkoholischer Lösung nochmals gefällt, durch Alkohol entwässert und mit Äther ausgezogen. Bei Versuch 28 wurden zunächst die Fettsäuren abgeschieden und im übrigen wie bei Versuch 5 verfahren. Bei Versuch 29 wurde von einer Filtration ganz abgesehen, die abgeschiedenen Talgfettsäuren wurden in wenig Alkohol gelöst, mit 1 g Bleiacetat, ebenfalls in Alkohol gelöst, eingedampft und der Rückstand direkt mit Äther behandelt. Bei Versuch 30 wurden die aus neutraler wässriger Lösung gefällten Bleisalze nach Farnsteiner direkt mit Benzol behandelt. Anstatt die beim Erkalten abgeschiedenen Salze wiederholt aus Benzol umzukristallisieren, was sicher mit Verlusten verbunden ist, wurden sie, wie bei den übrigen Versuchen, mit Salzsäure und Petroläther zersetzt¹⁴⁾. Versuch 31 unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur dadurch, daß die Bleisalze vor der Extraktion durch Eindampfen mit Alkohol getrocknet wurden.

Auf Grund der obigen Resultate muß man bezüglich der Löslichkeit der gesättigten und ungesättigten Bleisalze in Äther zu ganz ähnlichen Anschauungen kommen, wie sie oben für die Löslichkeit der Lithiumsalze in 50%igem Alkohol entwickelt wurden. Ferner zeigen die Versuche 22—29 deutlich, daß sowohl die gesättigten als die ungesättigten Bleisalze in wasserfreiem Äther leichter löslich sind als in wasserhaltigem. Bei Anwendung des letzteren erhält man wohl eine größere Menge der gesättigten Fettsäuren, gleichzeitig bleiben aber auch mehr ungesättigte ungelöst zurück. Infolge dessen sind die Resultate dem wahren Wert gegenüber einige Prozente zu hoch, dagegen bei Anwendung wasserfreien Äthers einige Prozente

¹⁴⁾ Dies ist um so notwendiger, je höher die Jodzahl des zu untersuchenden Fettes liegt. Die Oxydation der ungesättigten Bleisalze scheint in Benzollösung eine stärkere zu sein als in ätherischer.

zu niedrig. Die nach Farnsteiner in etwas bequemerer Weise erhaltenen Resultate stimmen mit den höheren, nach Varrentrapp erhaltenen, genügend überein, naturgemäß darf man bei Fettanalysen die Ansprüche an die Genauigkeit nicht so hoch spannen wie etwa bei einer Schwefelsäurebestimmung. Auch das Leinöl lieferte nach Farnsteiner und nach Varrentrapp übereinstimmende Resultate:

Versuch 32. Angew. 4,930 g Leinöl, erhalten aus den in kaltem Benzol unlöslichen Bleisalzen

0,389 g = 7,9% feste, schwach gelbliche Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 53—54°,
Jodzahl , 13,9.

Nach Varrentrapp waren erhalten worden²⁾ 8,0—8,2%, Schmelzp. 53—54°, Jodzahl 10,6 bis 14,3.

Trotz der großen Mängel beider Methoden glaube ich doch dafür plädieren zu sollen, daß sie mehr als bisher zur Fettuntersuchung herangezogen werden. Arbeitet man stets nach derselben Schablone, so stimmen die erhaltenen Resultate befriedigend überein. Daß sie nur einen relativen Wert haben, muß natürlich immer festgehalten werden. Man könnte dem vielleicht dadurch Rechnung tragen, daß man die aus den unlöslichen Bleisalzen abgeschiedenen Fettsäuren nicht etwa „gesättigte“, sondern nur „feste“ nennt und stets Schmelzpunkt und Jodzahl mit angibt. Eine Bestimmung der ungesättigten (flüssigen) Fettsäuren über die Bleisalze halte ich dagegen nicht für empfehlenswert, besonders bei Ölen mit hoher Jodzahl und Oxydationen absolut nicht zu vermeiden.

Nachschrift.

Die vorstehende Abhandlung war schon in Druck gegeben, als mir eine Arbeit von Farnsteiner¹⁵⁾ bekannt wurde, welche auf einem anderen Wege ebenfalls zu einem total absprechenden Urteil über die Lithiummethode kommt.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums.

✓ Von ENGELBERT KETTLER.

(Eingeg. 11.7. 1904.)

Zur Entgegnung des Herrn Dr. ing. O. S. Brück vom 8. Juli 1904, Heft 28 (S. 953) dieser Z. auf meine Arbeit (s. S. 685) habe ich zu bemerken, daß Herr Dr. Brück diesen Artikel mit wenig Aufmerksamkeit gelesen hat, denn

¹⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, Heft 2.