

Analyse eines vegetabilischen Fettes.

Von **Friedrich Reinitzer**,

Assistent am chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule zu Prag.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1882.)

Vor längerer Zeit übergab mir Herr Professor Dr. Gintl ein Fett zur Untersuchung, welches er von Herrn Chevalier de Reali in Venedig unter dem Namen „Pflanzenfett“ erhalten hatte, das seinen äusseren Eigenschaften nach eine grosse Ähnlichkeit mit dem sogenannten Dikafette zeigte. Das Fett ist von einer der Cacaobutter ähnlichen Consistenz und Farbe und zeigt auch, namentlich beim Erwärmen, einen dieser ähnlichen Geruch. Seine Reaction war schwach sauer. Es enthält im rohen Zustande etwas Wasser sowie eine grosse Menge von Pflanzenfragmenten eingeschlossen, woraus gefolgert werden kann, dass es aus den betreffenden Pflanzentheilen durch Kochen mit Wasser gewonnen wird. Die Analyse dieses Fettes ergab jedoch, dass es durchaus nicht identisch ist mit dem von Oudemans¹ analysirten Dikafette. Da Herr Reali trotz diesbezüglich an ihn gestellter wiederholter Anfragen nichts Näheres über die Abstammung dieses Fettes mittheilen wollte oder konnte, habe ich versucht, durch mikroskopische Untersuchung der eingeschlossenen Pflanzenfragmente über diesen Punkt ins Klare zu kommen. Um zunächst die erwähnten Fragmente vom Fette zu trennen, wurde eine grössere Menge desselben im Dampftrichter filtrirt, aus dem Rückstande die grösseren, morphologisch gut charakterisirten Stücke ausgesucht und mit Äther vom Fette befreit. Ich erhielt so einige Fragmente von Holz, ein etwas grösseres Rindenstückchen und eine grössere Menge von Samenfragmenten, welche letzteren die Hauptmasse der Pflanzenreste bildeten,

¹ Journ. f. pract. Chem. 81, pag. 356.

jedoch zum grössten Theile zu einem feinen Pulver zerquetscht waren. Herr Professor Dr. August Vogel in Wien hatte die dankenswerthe Freundlichkeit, die Bestimmung dieser Pflanzenfragmente auf Grund einer von mir angefertigten, ihm übersandten Zeichnung verschiedener Schnitte durch dieselben, welche auf beifolgender Tafel wiedergegeben ist, vorzunehmen, und mir die Mittheilung zu machen, dass dieser Zeichnung zufolge die fragmentlichen Reste unzweifelhaft von einer *Anacardiacee* abstammen müssen.

Das Fett selbst wurde nun in der gewöhnlichen Weise analysirt, nachdem es vorher noch durch Filtration im Dampftrichter, und mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser gereinigt worden war. Das so gereinigte Fett zeigte einen Schmelzpunkt von 41° C. (unc.). Da es zum grössten Theile aus festen Fetten bestand, so wurde zunächst die Hauptmasse derselben in der Weise entfernt, dass das Gemenge der Fett- und Ölsäuren, welches aus der durch wiederholtes Aussalzen gereinigten Natronseife, durch Zerlegen mit Salzsäure erhalten worden war, in siedend heissen Alkohol bis zur Sättigung eingetragen, und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse zwischen Presstüchern abgepresst wurde. Der Pressrückstand, welcher vollkommen weiss war, wurde noch 2mal aus Alkohol umkrystallisirt und dann einer fractionirten Fällung unterworfen. Das alkoholische Filtrat wurde durch Destillation im Kohlensäureströme vom Alkohol befreit, mit Natronlauge verseift, durch Bleiacetat gefällt, die erhaltenen gereinigten und getrockneten Bleisalze durch Behandeln mit Äther in diejenigen der Ölsäuren und Fettsäuren getrennt, die ätherischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff entbleit, durch Destillation im Kohlensäureströme vom Äther befreit und hierauf ebenfalls der fractionirten Fällung unterworfen. Diese wurde sowohl bezüglich der Fettsäuren als auch der Ölsäuren mittelst der Barytsalze nach der Methode von Heintz vorgenommen, wornach das Gemenge der Ammonsalze der Säuren zunächst in Hälften zerlegt, jede dieser Hälften wieder halbirt wird u. s. w. Jede der erhaltenen Fractionen der Barytsalze wurde durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und hierauf direct zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet, welche in der Weise ausgeführt wurde, dass eine

gewogene Menge des Barytsalzes vollständig verascht und hierauf mit Schwefelsäure abgedampft wurde.

Es wurden auf diese Art folgende Resultate erhalten:

I. Fettsäuren.

Erste Fraction (A).

0.7958 Grm. Barytsalz geben 0.2636 Grm. BaSO_4 ; daraus berechnetes Molekulargewicht = 284.4. Da das Molekulargewicht der Stearinsäure 284 ist, so konnte diese Fraction als reiner stearinsaurer Baryt angesehen werden.

Zweite Fraction (B).

Dieselbe wurde sogleich in zwei weitere Fractionen zerlegt (*B,a* und *B,b*).

Fraction (B,a).

0.1302 Grm. Barytsalz geben 0.0454 Grm. BaSO_4 ; daraus berechnet sich als Molekulargewicht 267.6, was dafür spricht, dass diese Fraction entweder Palmitinsäure (etwa $\frac{4}{7}$ Theile) oder Ölsäure enthalten musste. Es wurde daher über die Hälfte ausgefällt und von dem im Filtrate enthaltenen Antheile wieder eine Bestimmung des Molekulargewichtes gemacht. Diese ergab für 0.5416 Grm. Barytsalz 0.1810 Grm. BaSO_4 , woraus sich das Molekulargewicht 281.1 berechnet. Somit erwies sich auch diese Fraction als Stearinsäure und die Abweichung der ersterhaltenen Zahl konnte nur durch eine Verunreinigung (wahrscheinlich BaCO_3) hervorgebracht worden sein.

Fraction (B,b).

0.2234 Grm. Barytsalz geben 0.0730 Grm BaSO_4 ; daraus berechnetes Molekulargewicht = 289.2. Da 284 das Molekulargewicht der Stearinsäure, 298 das der nächst höheren Fettsäure ist, so konnte diese Fraction nur aus Stearinsäure bestehen. Da also die Fractionen *B,a* und *B,b* beide aus stearinsauerm Baryt bestanden, so erschien ein weiteres Fractioniren nicht mehr nöthig und es ist zunächst der Schluss zulässig, dass von festen Fettsäuren lediglich Stearinsäure vorhanden ist.

II. Ölsäuren.

Erste Fraction (A).

0·5803 Grm. Barytsalz gaben 0·1923 Grm. BaSO_4 ; daraus berechnetes Molekulargewicht = 284·05 statt 282 für Ölsäure.

Zweite Fraction (B).

Diese wurde wieder in 2 Theile zerlegt (B^1 und B^2).

Fraction B^1 .

0·3667 Grm. Barytsalz gaben 0·1226 Grm. BaSO_4 . Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 282·29. Somit besteht auch diese Fraction aus ölsaurem Baryt.

Fraction B^2 .

0·6430 Grm. Barytsalz gaben 0·2165 Grm. BaSO_4 , somit das Molekulargewicht 279·04, was hinreichend genau auf Ölsäure stimmt und ein weiteres Fractioniren daher unnöthig werden liess. Es ergibt sich also das interessante Resultat, dass das in Rede stehende Pflanzenfett lediglich aus Stearinsäure und Ölsäure besteht, was es zur Darstellung grösserer Mengen reiner Stearinsäure geeignet erscheinen lässt.

Da ich von dem Fette eine grössere Menge zur Verfügung hatte, so machte ich noch den Versuch, diejenige Substanz daraus zu isoliren, welche der Träger des eigenthümlichen Geruches desselben ist. Leider gelang es mir nicht, eine nur irgend erheblichere Menge davon zu erhalten. Nachdem ich zunächst durch einfache Destillation der freien Säuren mit Wasser nichts erhalten hatte, suchte ich der Substanz durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf habhaft zu werden. Ich erhielt jedoch bloss ein sehr schwach sauer reagirendes Destillat, in welchem sich nur eine sehr geringe Menge von, mit dem Wasserdampfe flüchtigen, festen Fettsäuren befand, die als dünnes Häutchen oben auf schwammen. Es besass allerdings in hohem Grade den Geruch des Fettes, jedoch zeigte es sich bei weiterer Untersuchung sehr bald, dass die Mengen der darin enthaltenen Substanzen für genauere Analysen vollkommen unzureichend waren. Da aber das rückständige Fett immer noch einen sehr deutlichen Geruch

hatte, so glaubte ich die geringe Ausbeute der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben zu können, und versuchte daher noch einen anderen Weg der Darstellung, für welchen ich die ganze mir noch zur Verfügung stehende Substanz (etwa 5 Klgrm.) verwendete. Ich stellte mir zunächst die Kalksalze her und behandelte diese im zerkleinerten Zustande wiederholt mit grossen Mengen von kaltem und heissem Wasser, wodurch sich die Kalksalze der flüchtigen Fettsäuren lösen mussten, welche letztere ja aller Wahrscheinlichkeit nach in diesem Falle die Träger des Geruches sind. Ich erhielt auch in der That flüchtige Fettsäuren, welche sehr auffallend den Geruch des ursprünglichen Fettes zeigten, aber auch hier war die Menge der erhaltenen Substanz eine viel zu geringe und schien überdies nicht unbedeutende Mengen von Ölsäure und vielleicht auch Stearinsäure zu enthalten.

Ich beschränkte mich somit darauf, das quantitative Verhältniss zu ermitteln in, welchem die Stearinsäure zur Ölsäure steht. Dies geschah nach der Methode von J. David¹. Ich erhielt nach dieser Methode bei zwei Bestimmungen, welche beide mit 1·0000 Grm. Substanz ausgeführt wurden, vollkommen übereinstimmende Resultate, nämlich 0·5772 Grm. Stearinsäure, woraus folgt, dass das Gemenge der freien Säuren aus 57·72% Stearinsäure und 32·28% Ölsäure besteht. Nimmt man an, dass dieselben in dem Fette als neutrale Ester des Glycerins vorhanden sind, was allerdings nicht vollkommen zulässig ist, da das Fett schwach sauer reagirt, so ergibt sich als procentische Zusammensetzung des Fettes:

$$\begin{array}{r} 57\cdot88\% \text{ Tristearin und} \\ 42\cdot12\% \text{ Triolein} \\ \hline 100\cdot00. \end{array}$$

Durch den Umstand, dass das untersuchte Fett blos die Glyceride der Stearinsäure und Ölsäure enthält, erinnert dasselbe an die Sheabutter, unterscheidet sich jedoch von derselben ganz deutlich durch den Schmelzpunkt und das quantitative Verhältniss der beiden Säuren. Ferner stammt die Sheabutter von *Bassia Parkii* Don., einer Sapotacee, während das in Rede stehende Fett, wie schon erwähnt, höchst wahrscheinlich einer *Anacardiacee* entstammt.

¹ Compt. rend. 1878, Nr. 22, pag 1416.

Anknüpfend an diese Mittheilung der Ergebnisse meiner Untersuchung halte ich es für geboten, einzelne Beobachtungen anzuführen, welche ich bei derselben zu machen Gelegenheit fand, und die Thatsachen betreffen, welche die bisherige Kenntniss der bei der Analyse von Fetten in Betracht kommenden Verhältnisse ergänzen.

Zunächst habe ich die Überzeugung erlangt, dass der ölsäurere Baryt nur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden darf, da er bei 100° C., selbst bei gewöhnlichem Luftdrucke beständig Ölsäure verliert, wobei er sich in ein basisches Salz zu verwandeln scheint.¹ Der stearinsäurere Baryt dagegen erheischt diese Vorsicht nicht, und kann ganz unbeschadet bei 100° C. getrocknet werden. Ferner erscheint mir erwähnenswerth, dass man bei der Darstellung der Ammonsalze der Fett- und Ölsäuren stets einen Überschuss von Ammoniak in der Lösung belassen muss. Bekanntlich lösen sich die freien Fettsäuren in der Kälte nur sehr langsam in Ammoniak und muss man daher erwärmen, um ihre Lösung zu beschleunigen. Erwärmt man nun solange bis kein Ammoniak mehr entweicht, so ist der Rückstand kein neutrales Salz mehr, sondern ein saueres. Auch das ölsäurere Ammon hinterlässt, wenn es solange erhitzt wird, bis kein Ammoniak mehr entweicht, ein saueres Salz. Über dieses Verhältniss belehrte mich die Erscheinung, dass ich anfangs für die Ölsäure (Fract. A) durchwegs zu hohe Resultate, nämlich: 294, 299 und 303 statt 282 erhielt. Ebenso erhielt auch Gottlieb einmal bei Nichtanwendung eines Überschusses von Ammoniak ein saueres Silbersalz.² Es erweist sich daher nothwendig, nach erfolgter Auflösung und nach dem Abkühlen, mit einem Überschusse von Ammoniak zu versetzen, und das bei der Fällung stets in kleiner Menge noch entstehende Baryumcarbonat durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol zu entfernen.

¹ Diese Thatsache scheint auch schon Gottlieb bekannt gewesen zu sein, da auch er den ölsäurere Baryt im Vacuum trocknete, ohne jedoch einen Grund hiefür anzugeben. (Annal. d. Chem. 57, p. 38.)

² Annal. d. Chem. 57, pag. 51.

Figuren-Erklärung.

- Fig. 1. Querschnitt durch ein Stückchen eines Samenfragmentes (Cotyledon) mit der Epidermis.
- „ 2. Querschnitt und Fig. 3 Radialschnitt durch ein Holzfragment. st, st Markstrahlen; Li Libriform; p Holzparenchym; g Gefässe.
- „ 4. Tangentialschnitt durch einen Markstrahl.
- „ 5. Einzelne Libriformfaser.
- „ 6. Querschnitt durch die Rinde.

Sämmtliche Figuren sind in 400facher Vergrößerung gezeichnet.
