

Chemische Untersuchungen an Octopoden.

Von

M. Henze.

(Chemisch-physiologisches Laboratorium der Zoologischen Station, Neapel.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. März 1908.)

Die folgenden Beobachtungen suchen einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des chemischen Stoffhaushaltes der Octopoden zu bringen. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß weder in den Muskeln noch in der Leber (Hepatopankreas) dieser Tiere Glykogen zur Ablagerung kommt. Das Glykogen fehlt völlig bei diesen Cephalopoden. Diese auffallende Tatsache gab die Veranlassung, zunächst einmal zu prüfen, inwieweit eventuell Pentosen von Bedeutung für den Stoffwechsel dieser Tiere sind und ob möglicherweise auf Pentosane Rücksicht zu nehmen ist. Bekanntlich wurde von Röhmann²⁾ im Hepatopankreas von Aplysien ein Pentosan gefunden; freilich ist dasselbe identisch mit dem aus der Nahrung stammenden Rhamnosan von *Ulva lactuca*, welche die Nahrung dieser Tiere bildet, und da anderseits bei *Aplysia* das Hepatopankreas zugleich ein Resorptionsorgan ist, stammt das darin vorkommende Pentosan offenbar aus der Nahrung und ist nicht als Reservematerial analog dem Glykogen aufzufassen.

Pentosengehalt des Octopusorganismus.

Nachdem durch eine Reihe qualitativer Vorversuche das Vorkommen von Pentosen im Organismus der Octopoden sicher-

¹⁾ M. Henze, Beiträge zur Muskelchemie der Octopoden, Diese Zeitschrift, Bd. XLIII, S. 477.

²⁾ F. Röhmann, Einige Beobachtungen über die Verdauung der Stärke bei Aplysien und das Rhamnosan der *Ulva lactuca*. Sonderabdruck aus Salkowskis Festschrift.

gestellt worden war, wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten quantitativen Bestimmungen gemacht. Es dienten dazu die Erfahrungen von Grund und von E. Benedix und Ebstein,¹⁾ die gute Resultate gaben. Es genügt somit, hinsichtlich der Methodik auf diese Arbeiten zu verweisen.

Organ	Frischgewicht	Trockengewicht	Phloroglucinniederschlag	Pentose		Mittel	
				gefunden	in Prozent Trockengewicht		
Muskel	22,6	5,0300	0,0132	0,0169	0,33	0,39	
	25,0	5,6500	0,0180	0,0223	0,39		
	25,0	5,6500	0,0160	0,0202	0,36		
	25,0	5,6500	0,0180	0,0223	0,39		
Mantelmuskel	20,0	4,5200	0,0186	0,0229	0,50		
Hepato- pankreas	3,8	1,2359	0,0086	0,0125	1,00	0,89	
	10,0	3,656	0,0252	0,0348	0,95		
	13,5	4,550	0,0280	0,0328	0,72		
Eier	25,0	10,39	0,0668	0,0733	0,70	0,79	Eier dem Tier ent- nommen
	7,87	3,274	0,0240	0,0286	0,88		
	15,0	3,200	0,0223	0,0368	1,15		
Niere	15,5	1,7	0,0094	0,0133	0,77		
Kieme	16,5	3,11	0,0228	0,0273	0,88		
Hämo- cyanin	—	—	kein Nieder- schlag	Pentose- frei	—		

NB. Der Phloroglucinniederschlag wurde auf Xylose umgerechnet und zwar berechnet sich (cf. Grund, loc. cit.):

$$\text{Xylose} = \text{Phloroglucidniederschlag} \times 1,045 + 0,00305.$$

Die in der Tabelle zusammengestellten Werte weichen, soweit ein Vergleich möglich ist, nur wenig von den bei Wirbeltieren gefundenen ab. Es scheint schon deshalb ausgeschlossen.

¹⁾ G. Grund, Diese Zeitschrift, Bd. XXXV, S. 111, und E. Benedix und Ebstein, Zeitschrift f. Allg. Physiol., Bd. II, S. 1.

daß bei den Octopoden an ein Reservematerial in Form von Pentosanen zu denken wäre. Bemerkenswert ist nur der mehr als dreimal so große Pentosegehalt des Muskels im Vergleich zum quergestreiften Wirbeltiermuskel. Möglicherweise dürfte dies auf den höheren Gehalt des Muskels an Nucleoproteiden zurückzuführen sein. Wir haben es hier mit glatten Muskeln zu tun, deren Gehalt (Muskelmagen von Schwein und Gans) an Nucleoproteiden nach Munk und Velichi¹⁾ etwa fünfmal so groß ist als der der quergestreiften Muskulatur. Eine Abtrennung der Nucleoproteide von den übrigen Muskeleiweißkörpern bei Octopus ist mir bisher nicht gelungen, um dies direkt nachweisen zu können.

Ziemlich hoch scheint auch der Pentosegehalt der Eier, obwohl hier möglicherweise der Glykoproteidreichtum der Eihüllen die Werte ein wenig beeinflussen könnte.

Der Pentosegehalt des Hepatopankreas steht etwa mit dem der Wirbeltiere auf gleicher Höhe, erscheint jedoch sicher etwas niedriger infolge des großen Fettreichtums des Organs.

Kohlehydrate der Octopuseier.

Ich verfügte über eine größere Quantität Eier, die den getöteten Tieren entnommen und in Alkohol konserviert waren. Da der Pentosegehalt derselben nach obigen Bestimmungen ziemlich beträchtlich ist, wurde versucht, diese Pentose näher zu charakterisieren.

I. Versuch. 50 g trockene, im Mörser zerriebene Eier wurden mit 700 ccm 4^o/oiger Bromwasserstoffsäure 3¹/₂ Stunden im Wasserbad erwärmt. Der größte Teil bleibt dabei ungelöst. Man preßt unter Nachwaschen mit Wasser gut ab. Die braungefärbte Flüssigkeit wird mit Bleicarbonat nahezu neutralisiert und auf schwach angehittem Wasserbad vorsichtig konzentriert. Konzentration im Vakuum war wegen des starken Schäumens unmöglich. Hierauf fällt man den Syrup mit absolutem Alkohol und kocht ihn damit aus. Der nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum verbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen. Die Lösung gibt sowohl stark die

¹⁾ Munk und Velichi, C. f. Physiol., 12.

Kohlenhydratreaktion mit α -Naphthol-Schwefelsäure, als auch die Orcin- und Phloroglucinprobe.

100 ccm Fehlingsche Lösung verbrauchten von der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung rund 2 ccm zur Reduktion.

Der Gesamtzuckergehalt würde demnach betragen:

auf Traubenzucker berechnet 2,70 g.

„ Xylose „ 2,38 »

Die zuckerhaltige Flüssigkeit wurde nunmehr mit 4 ccm Phenylhydrazin und der berechneten Menge Essigsäure im Wasserbad $1\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt. Schon in der Wärme scheidet sich ein in Nadeln krystallisierendes Osazon ab. Nach der Reinigung aus Pyridinwasser und Umkrystallisation aus Alkohol schmolz es bei 197—198°.

Eine Lösung von 0,2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol drehte in 10 cm dicker Schicht den polarisierten Lichtstrahl um $-1^{\circ}30'$, was mit den von Neuberg¹⁾ für Glukosazon resp. für das Osazon des Chitosamins gemachten Angaben übereinstimmt. Ein Pentosazon zu erhalten gelang nicht.

II. Versuch. 200 g frische Eier (entsprechend ca. 80 g Trockensubstanz) wurden mit 600 ccm 3%iger Schwefelsäure 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der entstandene Brei wurde unter Zusatz von Alkohol koliert und scharf abgepreßt, eine Prozedur, die wegen der schleimigen Beschaffenheit der Masse sehr unangenehm ist. Nach Verjagen des Alkohols wurde die klar filtrierte Lösung auf 5% Schwefelsäure gebracht und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Im Filtrat hiervon wurde die Phosphorwolframsäure durch Barythydrat ausgefällt unter schwacher Sauerhaltung der Reaktion mit Essigsäure. Das klare Filtrat, welches keine Eiweißreaktion mehr gab, lieferte die Pentosenreaktionen. Die Titration ergab ca. 2 g Zucker. Die Darstellung des Osazons erfolgte in der gewöhnlichen Weise. Das isolierte Produkt bestand der größten Menge nach aus Phenylglukosazon, doch gaben die Mutterlaugen ein in Wasser leicht lösliches Osazon, das bei ca. 170° schmolz und auch Pentosereaktion gab. Eine weitere Reinigung war wegen der geringen Materialmengen unmöglich.

¹⁾ C. Neuberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXII, S. 3384

III. Versuch. 100 g trockene Eier wurden wie in Versuch I mit Bromwasserstoffsäure behandelt, die resultierende zuckerhaltige Flüssigkeit aber diesmal der Oxydation mit Salpetersäure (cf. Neuberg, Ber. d. D. chem. Ges., Bd. XXXIV, S. 3840) unterworfen. Aus einem Teil der Oxydationsflüssigkeit wurde versucht das Hydrazid der Zuckersäure zu gewinnen. Da dies nicht gelang, dürfte keine Zuckersäure gebildet worden sein, mithin keine Glukose in der ursprünglichen Zuckerlösung vorhanden gewesen sein, was zugleich ein neuer Beweis für das Fehlen des Glykogens ist. Der andere Teil der Oxydationslösung wurde mit Cinchonin versetzt. Die geringe dabei ausfallende Abscheidung reichte nicht hin, um dieselbe durch Analyse als Cinchoninsalz der Norisozuckersäure zu charakterisieren, doch dürfte es sich um diese, mithin um Chitosamin in der ursprünglichen Zuckerlösung handeln.

Das Chitosamin stammt wohl zweifellos aus dem Glykoproteid der Eihülle. Das Vorkommen solcher Proteine hat auch Fürth¹⁾ bei den Eihüllen von Sepia und Loligo beobachtet. Eine mechanische Abtrennung der Eihüllen vom Ei, wie dies Fürth bei den genannten Tieren gelang, ist bei Octopodeneiern kaum durchführbar. Die Pentose als solche mit völliger Sicherheit zu charakterisieren, ist mir infolge der gleichzeitigen Anwesenheit großer Chitosaminmengen demnach nicht gelungen.

Purinbasen sind in den dem Tiere entnommenen Eiern nach der Hydrolyse deutlich nachweisbar.

Die Muskelpentose.

Bisher wurde vergeblich versucht, eine befriedigende Trennung der Muskeleiweißkörper zu finden; der frische Muskel wurde deshalb von Haut befreit in toto verarbeitet. Im folgenden ein Beispiel.

220 g frischer Muskel wurden zerkleinert und 2¹/₂ Stunden mit 2%iger Schwefelsäure gekocht. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Barytwasser eben alkalisch gemacht und sofort wieder mit Essigsäure schwach angesäuert. Vom entstandenen Nieder-

¹⁾ O. v. Fürth, Über Glykoproteide niederer Tiere, Hofmeisters Beiträge, Bd. I, 5. und 6. Heft.

schlag wurde filtriert und die auf einen Gehalt von 5% Schwefelsäure gebrachte Flüssigkeit mit Phosphorwolframsäure gefällt. Im Filtrat wurde die Phosphorwolframsäure mit Baryt entfernt. Die resultierende klare Flüssigkeit gab ausgesprochene Pentosenreaktion.

10 ccm Fehlingsche Lösung wurden von 25 ccm der auf 250 ccm gebrachten Flüssigkeit reduziert; d. h. die Flüssigkeit enthält 0,47 g Zucker als Xylose berechnet.

Die etwa auf $\frac{1}{3}$ konzentrierte Flüssigkeit wurde mit Phenylhydrazin und der berechneten Menge Essigsäure erwärmt. Es erfolgte in der Wärme nur eine minime Abscheidung, wohl aber beim Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit. Das Osazon ist schwefelgelb, leicht löslich in heißem Wasser und krystallisiert in kleinen verfilzten Nadelchen, die beim Ausscheiden aus der Mutterlauge den Eindruck einer gerinnenden Substanz machen. Es schmilzt bei 160°. (Fp. des l-Xylosazons 158—161°.) Um weitere Versuche damit zu machen, genügte das Material nicht, doch hoffe ich bald noch durch Analyse usw. einwandfrei nachzuweisen, daß es sich um l-Xylose handelt.

Zur Chemie des Hepatopankreas.

- a) Kupferhaltiges Nucleoprotein.
- b) Pentosengehalt.
- c) Fette und Cholesterin.

Hinsichtlich seiner physiologischen Bedeutung ist das Hepatopankreas der Octopoden schon mehrfach Gegenstand der Bearbeitung gewesen, während über die dort zur Umsetzung kommenden chemischen Stoffe noch wenig bekannt ist. Das Hepatopankreas ist ein braungefärbtes, sehr fett- und pigmentreiches Organ, das in den Wintermonaten bedeutend größer, fettreicher und von härterer Konsistenz ist, als im Sommer. Durchschnittlich enthält es 63% Wasser und etwa 15% Fett auf Trockensubstanz berechnet.

Schon früher habe ich erwähnt, daß das Hepatopankreas kein Glykogen enthält. Zahlreiche neue Versuche an den völlig frischen Organen von reichlichst gefütterten Tieren haben dies

von neuem bestätigt, gleichgültig, welche Methode der Glykogenbestimmung dabei zur Anwendung kam.

Um für die folgenden Untersuchungen hinreichend Material anzusammeln, wurden die sauber herauspräparierten Organe vom eingeschlossenen Tintenbeutel befreit und zerschnitten in Alkohol konserviert. Zur weiteren Verarbeitung wurden dieselben unter Alkohol zu Brei zerrieben und dieser im Soxhlet völlig ausgeäthert. Der Alkoholauszug wurde mit dem ätherischen vereinigt. Eine direkte Untersuchung der Eiweißsubstanzen des frischen Organs scheint kaum möglich infolge des großen Fettgehaltes.

a) Nucleoproteid.

Die obige, nach Erschöpfung mit Äther zurückbleibende Organsubstanz bildet ein grünschwarzes Pulver. Dasselbe wurde zunächst mit nicht zu großen erneuten Wassermengen in der Kälte extrahiert. Der filtrierte, klare Auszug reagiert eben sauer, ist grünschwarz gefärbt und färbt sich beim Stehen dunkler. Bei frischen Organauszügen ist diese von der Oberfläche her erfolgende Dunkelfärbung sehr auffällig. Zweifellos beruht dies auf der Anwesenheit eines Oxydationsfermentes.

Die Rückstände der Wasserextraktion wurden in eine Sodalösung von 0,5‰ gegeben, damit 12 Stunden in der Kälte unter öfterem Umrühren stehen gelassen und der Bodensatz dreimal in der gleichen Weise behandelt. Zuletzt wurde fast nichts mehr an die Sodalösung abgegeben. Die alkalischen, klar filtrierten Auszüge wurden mit Essigsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde wieder in Sodalösung aufgenommen und von neuem mit Essigsäure niedergeschlagen. Das auf diese Weise dreimal umgefällte Nucleoproteid wurde in zwei Teile geteilt. Der eine Teil direkt mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet (Präparat I) und der zweite vor dieser Behandlung noch ein viertes Mal umgefällt (Präparat II). Das so dargestellte Nucleoproteid (wie weit dasselbe nativ ist, läßt sich natürlich bei allen auf ähnliche Weise gewonnenen Nucleoproteiden nicht sagen) ist ein fast weißes Pulver, das Eiweiß und Pentosenreaktion liefert und eine Purinbasenfällung nach der Hydrolyse gibt. Außerdem enthält es Kupfer, wie

sich leicht nachweisen läßt. Eisen konnte dagegen nicht gefunden werden. Auf das wahrscheinliche Vorkommen kupferhaltiger Nucleoproteide in dem Hepatopankreas von Octopus, Eledone, Loligo habe ich schon früher hingewiesen.¹⁾

Analyse des bei 105° zur Gewichtskonstanz gebrachten Nucleoproteids:

Zur Cu- und P-Bestimmung wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze in Salzsäure gelöst, der Überschuß abgeraucht, das Cu als CuS ausgefällt, geglüht an der Luft und als CuO gewogen. Im Filtrate wurde die Phosphorsäure als Molybdat gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl gemacht.

Präparat I. 0,5764 g gaben 0,0068 g CuO = 0,0054 g Cu
d. h. Cu-Gehalt = 0,95%
» » » 0,0122 g $Mg_2P_2O_7$
d. h. P-Gehalt = 0,59%

Präparat II. 0,6224 g gaben 0,0076 g CuO = 0,0607 g Cu
d. h. Cu-Gehalt = 0,99%
» » » 0,0206 g $Mg_2P_2O_7$
d. h. P-Gehalt = 0,92%

Präparat I. 0,1650 g, nach Kjeldahl verbrannt, verbrauchten
16,85 ccm n_{10} - H_2SO_4 , d. h. N-Gehalt = 14,30%.

Präparat II. 0,2125 g, nach Kjeldahl verbrannt, verbrauchten
21,50 ccm n_{10} - H_2SO_4 , d. h. N-Gehalt = 14,60%.

Der Pentosegehalt wurde, wie früher erörtert, bestimmt und auf Xylose berechnet. Es gaben:

Präparat I. 0,1672 g 0,0060 g Phloroglucidniederschlag
d. h. Pentosegehalt = 5,6%.

Präparat II. 0,1697 g 0,0095 g Phloroglucidniederschlag
d. h. Pentosegehalt = 5,6%.

Die für die beiden Präparate gefundenen analytischen Werte stimmen gut überein. Eine kleine Abweichung zeigen die Phosphorbestimmungen, doch dürfte dies darauf beruhen, daß das Präparat mit dem niedrigeren Werte zur Veraschung nur mit konzentrierter HNO_3 abgeraucht, statt mit $Na_2CO_3 + NaNO_3$ geschmolzen worden war.

¹⁾ Henze, Über den Kupfergehalt der Cephalopodenleber, Diese Zeitschrift, Bd. XXXII, S. 417.

Das Nucleoproteid des Hepatopankreas enthält demnach im Durchschnitt:

N	=	14,23%
P	=	0,92%
Cu	=	0,96%
Pentose	=	5,6%

In bezug auf den Wasserauszug der ursprünglichen entfetteten Lebersubstanz ist zu bemerken, daß derselbe bei Fällung mit $1\frac{1}{2}$ Volumen Alkohol einen graugrünen Niederschlag gab, der Phosphor enthielt bei nur 9,5% Stickstoff; dagegen betrug sein Cu-Gehalt 14,8%.

Bei Zusatz eines weiteren Volumens Alkohol entstand ein Niederschlag, der bei 7,6% Stickstoff einen Pentosegehalt von 13% zeigte. Es dürfte sich wohl um Zersetzungsprodukte des Nucleoproteids handeln.

b) Die Pentose des Hepatopankreas.

Die zuletzt erwähnte Beobachtung wurde zur Isolierung der Pentose des Hepatopankreas verwendet, indem nicht nur das Nucleoproteid, sondern auch der bei Fällung des wässrigen Auszuges der Lebersubstanz mit 2 Volumen Alkohol entstehende Niederschlag der Hydrolyse mit 4%iger Bromwasserstoffsäure unterworfen wurde. Die mit Bleicarbonat abgesättigte Zersetzungsflüssigkeit zeigte nach weiterer Verarbeitung (cf. die früher zitierte Arbeit Neubergs) einen Pentosegehalt von 0,8% bei der Titration mit Fehlingscher Lösung. Das daraus gewonnene Osazon gab eine kleine Menge eines in heißem Wasser schwer löslichen und bei ca. 205° schmelzenden Osazons (offenbar Phenylglukosazons) neben dem scharf bei 158—161° schmelzenden Osazon. Dieser Schmelzpunkt dürfte mit Sicherheit auf das Vorliegen von l-Xylosazon schließen lassen.

c) Fette und Cholesterin des Hepatopankreas.

Bei den vorstehend mitgeteilten Versuchen wurde eine größere Menge Fett des Hepatopankreas gewonnen, die erlaubte, einiges über die Natur der noch unbekanntem Fettsubstanzen dieses Organs festzustellen.

Das nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Fettgemenge ist dünnflüssig und tief rotgelb gefärbt infolge des

mit in Lösung gehenden Lipochroms (pigment xanthophylloide von Dastre). Der Gang der Untersuchung gestaltete sich wie folgt:

Ca. 50 g Rohfett wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 15 g KOH in 10 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbad verseift. Nach Verjagen des Alkohols lösen sich die Seifen glatt in Wasser. Diese Lösung wird mit Chlorcalcium versetzt. Die ausfallenden Kalkseifen, welche das Lipochrom mit niederreißen, lassen sich gut auf der Nutsche absaugen und auswaschen. Das klare, hellgelbliche Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und zweimal ausgeäthert. Dieser Ätherauszug wird mit der Hauptmasse der Fettsäuren vereinigt. Die von Äther befreite und neutralisierte wässrige Lösung bringt man zur Trockene und extrahiert mit absolutem Alkohol. Der nach Abdestillieren des Alkohols hinterbleibende sirupöse Rückstand gibt alle Glycerinreaktionen. Er löst CuO in alkalischer Lösung und zersetzt sich bei trockener Destillation in Akrolein.

Die Kalkseifen werden nach dem Trocknen fein zerrieben und im Soxhlet mit Aceton extrahiert. Die Acetonlösung hinterläßt fast reines Cholesterin in nicht unbeträchtlicher Menge. Nach dreimaligem Umkrystallisieren desselben aus Alkohol zeigt es neben den bekannten Reaktionen den Fp. 145°, der mit dem des Wirbeltiercholesterins zusammenfällt. Es ist dieser Befund insofern noch von Interesse, als sich bei Wirbellosen auch andere cholesterinartige Substanzen finden.¹⁾

Aus den mit Aceton extrahierten Kalkseifen werden die Fettsäuren durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, die abgeschiedenen Säuren abfiltriert und die wässrige Lösung ausgeäthert. Dieses Säuregemenge wurde im Dampfströme destilliert. Es gehen dabei geringe Mengen flüchtiger Säuren über. Nachdem das Destillat nach Absättigung mit Soda eingeeengt und nach Ansäuern mit Phosphorsäure nochmals mit Wasserdampf destilliert worden war, war die übergehende Säure-

¹⁾ M. Henze, Spongosterin, eine cholesterinartige Substanz aus *Suberites domuncula* und seine angebliche Beziehung zum Lipochrom dieses Tieres. Diese Zeitschrift, Bd. XLI, S. 109.

menge so gering, daß keine Trennung derselben möglich war. Es handelte sich, dem Geruch nach zu urteilen, um etwas Buttersäure oder Capronsäure.

Die nicht flüchtigen Fettsäuren wurden in Alkohol gelöst, in Bleisalze übergeführt und diese nach dem Trocknen mit Äther behandelt.

Die ätherunlöslichen Bleisalze wurden mit Salzsäure zerlegt und unter Wasser umgeschmolzen. Der Schmelzpunkt der Rohsäuren lag bei ca. 40° . Die alkoholische Lösung derselben wurde durch Fällung mit Baryumacetat in 7 Fraktionen zerlegt. Der Schmelzpunkt der daraus freigemachten Säuren lag gleichmäßig bei allen Fraktionen zwischen 50 — 54° . Es wurden deshalb mehrere Fraktionen vereinigt und aus Alkohol, zuletzt aus Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 53° .

Ein daraus dargestelltes Ba-Salz zeigte folgende Analysenwerte:

$$\begin{array}{ll} \text{I. } 0,2826 \text{ g} = 0,0980 \text{ g BaSO}_4 & \text{II. } 0,1280 \text{ g} = 0,0441 \text{ g BaSO}_4 \\ & = 20,38\% \text{ Ba.} & & = 20,26\% \text{ Ba.} \end{array}$$

Palmitinsaures Ba verlangt $21,17\%$ Ba

Stearinsaures > > $19,49\%$ >

Es dürfte sich also wohl um fast reine Palmitinsäure handeln, dem etwas Stearinsäure beigemischt ist. Für den Schmelzpunkt eines Gemenges, bestehend aus 80% Palmitinsäure + 20% Stearinsäure, wird $53,8^{\circ}$ angegeben.

Die ätherische Lösung der Bleiseifen setzte beim Stehen einen weißgelblichen Niederschlag ab, von dem dekantiert wurde und der sich, ohne in Lösung zu gehen, mit Äther waschen ließ. Die aus dem Salze freigemachte Säure ist schmierig und konnte weder im Vakuum destilliert, noch durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Das auch in Alkohol und Wasser unlösliche Bleisalz gab bei der Analyse:

$$\begin{array}{l} 0,3882 \text{ g} = 0,1470 \text{ g PbSO}_4 \\ & = 25,9\% \text{ Pb.} \end{array}$$

Ob hier vielleicht eine Oxysäure der Ölsäurereihe vorliegt, deren Bleisalz $25,7\%$ Pb verlangen würde, konnte nicht entschieden werden.

Die ätherlöslichen Bleisalze, d. h. die Ätherlösung derselben, wurde mit salzsäurehaltigem Wasser im Scheidetrichter

durchgeschüttelt, die Ätherschicht abgehoben und der Äther im mit Kohlensäure gefüllten Kolben abdestilliert. Die zurückbleibende Säure wurde im Vakuum destilliert und ging nach dreimaliger Destillation fast ganz bei $210\text{--}215^\circ$ (18 mm) über. (Siedepunkt der Ölsäure 223° , 10 mm.) Ein durch Fällung mit Baryumchlorid der mit Ammoniak neutralisierten Säure dargestelltes Baryumsalz, das in Äther löslich war, wurde bei 110° getrocknet und analysiert:

0,3912 g gaben 0,1300 g BaSO_4

Gefunden: 19,50%

Für Ölsäure berechnet: 19,65%

Ein analog dargestelltes Silbersalz analysiert ergab etwas zu hohe Werte:

0,1866 g = 0,0538 g Ag, d. h. 28,6% Ag

0,1337 » = 0,0385 » » » 28,7% »

Ölsäure berechnet: 27,7% Ag.