

Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Zweite Reihe.

Dreiatomige Alkoholradiale.

Allgemeine Betrachtungen.

Es wurde bereits S. 103 erwähnt, dass die Radiale von der allgemeinen Formel $C_n H_{n-1}$ unter Umständen einatomig, unter Umständen aber wieder dreiatomig erscheinen, d. h. dass sie bald 1 und bald 3 Aequivalenten H äquivalent sind.

So kann man die Atomgruppe $C_4 H_3$: Acetyl ein- und dreiatomig annehmen.

Einatomig erscheint sie z. B. in dem Acetylamin



ferner im Aldehyd, wenn wir dasselbe als das Oxyhydrat des Acetyls

betrachten, und es $C_4 \begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix} \} O_2$ schreiben. — Dreiatomig aber erscheint

sie im Acetonitril $C_4 \begin{matrix} H_3 \\ H \\ H \end{matrix} \} N$ und in der Knallsäure: Nitroaceto-

nitril $C_4 \begin{matrix} H_2 \\ H \\ H \end{matrix} \} \widehat{NO}_2$, im Acediamin $C_4 \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \} N_3$ und in anderen Fällen mehr.

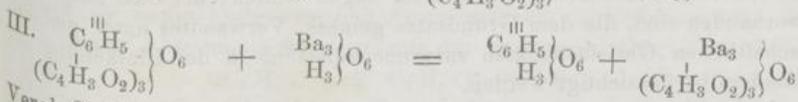
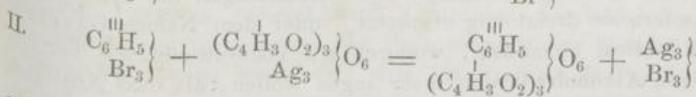
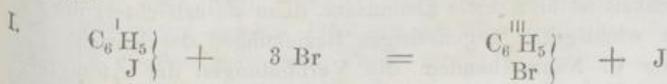
Noch prägnanter gestalten sich diese Verhältnisse bei der Atomgruppe $C_6 H_5$. Unter dem Namen Allyl stellt dieselbe ein einatomiges Alkoholradial dar von dem unzweifelhaftesten Charakter, allein gerade diese Atomgruppe erscheint unter anderen Verhältnissen dreiatomig, ja es lässt sich das Allyl in ein dreiatomiges Radical verwandeln, wenn man Jodallyl $C_6 \begin{matrix} H_5 \\ J \end{matrix} \}$ mit Brom behandelt. Das Jod scheidet sich da-

bei in
in Verbi
In der
Glycer
dicale en
dungen
Element
erscheint
Die
schaulich
I.
II.
III. C
(C₄H
Vergl. S
Ebe
zweifach
als das
werden:
All
koholrad
atomige
können.
Die
als Alko
auch die
sprechen
Die
ten, wei
gekannt
häufig a
dungen
tigung,
ren, obg
sondern
dungen

bei in Krystallen aus, während 3 Aeq. Brom mit der Atomgruppe C_6H_5 in Verbindung treten, und dieselbe dadurch dreiatomig wird: $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ Br_3 \end{array} \right\}$.

In der That können wir das Brom in dieser Verbindung, welche wir Glycerylbromür nennen wollen, durch andere Elemente und Radicale ersetzen, wir können die Atomgruppe C_6H_5 in andere Verbindungen einführen, und zwar tritt für je 3 Aequivalente des austretenden Elements oder Radicals 1 Aequivalent C_6H_5 ein. Diese Atomgruppe erscheint daher hier dreiatomig.

Diese Uebergänge machen nachstehende Formelgleichungen anschaulich:



Vergl. S. 48.

Ebenso kann das Chloroform: C_2HCl_3 , von uns S. 128 als zweifach gechlortes Chlormethyl beschrieben, bei gewissen Reactionen als das Chlorid des dreiatomigen Radicals C_2H : Formicyls betrachtet

werden: $C_2H \left\{ \begin{array}{l} III \\ \\ Cl_3 \end{array} \right\}$.

Allgemein ausgedrückt kann man sagen, dass die einatomigen Alkoholradicale von der Formel C_nH_{n+1} durch Verlust von 1 H in zweiatomige, und durch Verlust von 2 H in dreiatomige Radicale übergehen können.

Die zweiatomigen Radicale von der Formel C_nH_n haben wir aber als Alkoholradicale kennen gelernt, und es fragt sich nun zunächst, ob auch die dreiatomigen der Formel C_nH_{n-1} als Alkoholradicale anzusprechen seien.

Diese Frage ist vorläufig deshalb nicht entscheidend zu beantworten, weil diese dreiatomigen Radicale bis jetzt nur sehr unvollkommen gekannt sind, und die Verbindungen, die man davon annehmen kann, häufig auch in anderer Weise aufgefasst werden können. Nur die Verbindungen des dreiatomigen Radicals C_6H_5 geben uns eine gewisse Berechtigung, sie mit den Verbindungen wahrer Alkoholradicale zu parallelisieren, obgleich auch hier nicht nur allein andere Deutungen möglich sind, sondern auch die Analogie nicht durchgreifend ist. Kennen wir Verbindungen des Radicals C_6H_5 , die als Alkohol, als Aether, als Ester oder

zusammengesetzte Aether betrachtet werden können, so fehlt andererseits nicht nur allein das Aldehyd, sondern auch eine Säure, die zum fraglichen Alkohol in dem Verhältnisse stünde, wie die Essigsäure zum einatomigen und gewöhnlichen Alkohol, wengleich eine Säure, die als intermediäre gelten kann, neuerlich dargestellt wurde. Allein bei der Unsicherheit, die in Bezug auf die rationelle Formel so vieler organischer Verbindungen herrscht, und bei dem Umstande, dass ein und derselbe Körper verschiedene, bis zu einem gewissen Grade gleich berechnete rationelle Formeln erhalten kann, je nach den Anschauungen und Reactionen, die man dabei in den Vordergrund stellt, können in solchen zweifelhaften Fällen in einem Lehrbuche nur Zweckmässigkeitsgründe entscheiden, und Uebersichtlichkeit ist hier erster Grundsatz, denn sie erleichtert die Einprägung der wichtigeren gegenseitigen Beziehungen der Körper. Wir werden daher in Nachstehendem die Verbindungen der Atomgruppe $C_6 H_5$, insofern sie dreiatomig erscheint, unter dem Namen *Glyceryl* als Alkoholradical abhandeln, wodurch wir ebensowenig wie bei den zweiatomigen Alkoholradicalen mehr sagen wollen, als dass Analogien vorhanden sind, die dem Grundsatz gemäss, Verwandtes unter gemeinschaftlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen, in der Eintheilung besonders berücksichtigt werden.

Die Verbindungen des Radicals *Glyceryl* sind in physiologischer Beziehung deshalb wichtig, weil sie in jenen organischen Substanzen enthalten sind, und das Wesen derselben bedingen, die man unter dem Namen *Fette* zusammenzufassen pflegt.

Es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass ausser dem *Glycerin*: dem Alkohol des *Glyceryls*, auch noch andere dreiatomige Alkohole existiren allein wenn auch bei gewissen Verbindungen es heute schon wahrscheinlich ist, dass sie dreiatomige Alkohole darstellen, so sind die Gründe dafür doch noch zu wenig experimentell bestätigt, um dieselben ohne Weiteres ins System einzureihen.

G l y c e r y l.

Syn. Lipyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Hypothetisches Radical des *Glycerins* und der *Glyceride*.

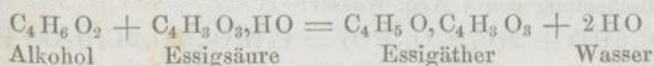
innerlich als Lösungsmittel für manche Arzneistoffe. Man hat ausserdem gefunden, dass thierische Stoffe, z. B. Fleisch, bei der Aufbewahrung in Glycerin nicht mehr faulen. Es eignet sich daher das Glycerin auch zur Conservation zoologischer und histologischer Präparate.

Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

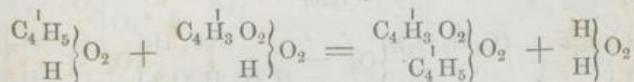
Zusammengesetzte Aether des Glyceryls.

Glyceride.

Das Glycerin als solches verbindet sich ebensowenig mit Säuren, als sich der Alkohol mit Säuren verbindet. Wenn Säuren auf den Alkohol einwirken, so verbindet sich die Säure, so kann man im Sinne der Radicaltheorie sagen, mit Aethyloxyd, und Wasser wird abgeschieden, oder nach der Typentheorie ausgedrückt, der typische Wasserstoff des Alkohols wird durch das betreffende Säureradical substituiert. Z. B.:

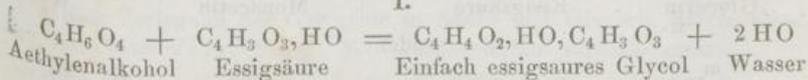


oder

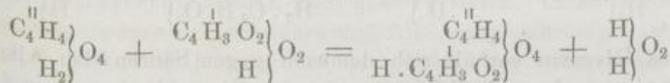


Aehnlich verhält es sich mit den zweiatomigen Alkoholen, nur mit dem Unterschiede, dass eben der Zweiatomigkeit derselben wegen sich mit dem Oxyde ein oder zwei Aequivalente Säuren unter Abscheidung von 1 oder 2 Aeq. Wasser verbinden können. Z. B.:

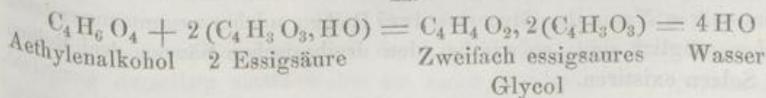
I.



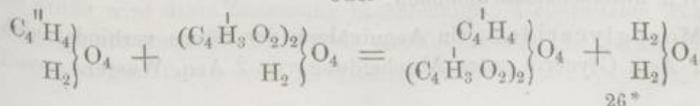
oder



II.



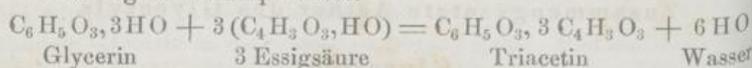
oder



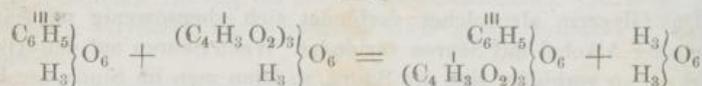
Glyceride.
Analogie
ihrer Zu-
sammens-
etzung
und Bil-
dungs-
weise mit
den zu-
sammens-
gesetzten
Aethern.

Ebenso verhält es sich nun mit den dreiatomigen Alkoholen, zu denen wir das Glycerin zählen. Wenn Säuren auf Glycerin einwirken, so verbinden sich die Ersteren mit dem im Glycerin anzunehmenden, wenngleich isolirt noch nicht mit Sicherheit bekannten Glyceryloxyde $C_6H_5O_3$ und Wasser wird abgeschieden.

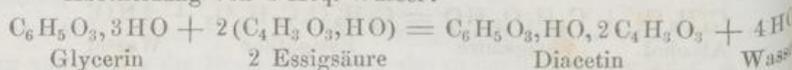
- 1) Werden alle drei basische Wasseräquivalente des Glycerins durch Säuren ersetzt, so entstehen die neutralen Glyceride unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser



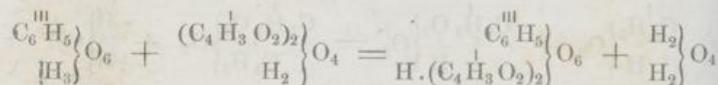
oder



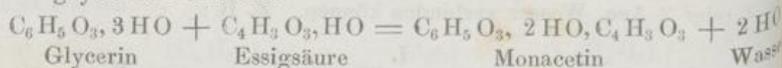
- 2) Werden nur zwei basische Wasseräquivalente des Glycerins durch 2 Aequivalente Säuren ersetzt, so entstehen die Diglyceride unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:



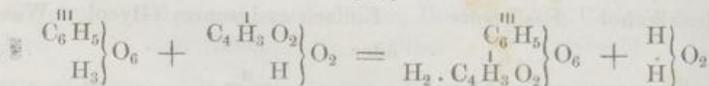
oder



- 3) Es wird nur 1 Aeq. basisches Wasser des Glycerins durch eine Säure ersetzt, wodurch unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser die Monoglyceride entstehen



oder



Das Glycerin verhält sich demnach gegen Säuren den Alkoholen vollkommen analog, die Bildungsweise der Glyceride ist genau die der zusammengesetzten Aether, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur des Glycerins drei Reihen solcher zusammengesetzter Aether möglich sind, so wie bei den dreibasischen Säuren drei Reihen von Salzen existiren.

Wir unterscheiden demnach:

- 1) Monoglyceride. Ein Aequivalent der Säure verbindet sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser.

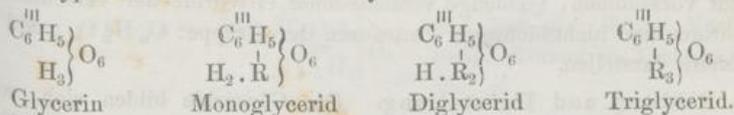
Sie entsprechen den drei Reihen von Salzen, welche drei basische Säuren bilden können.

Diglyceride.

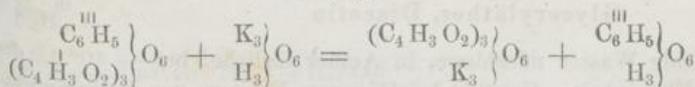
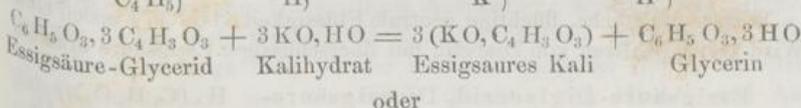
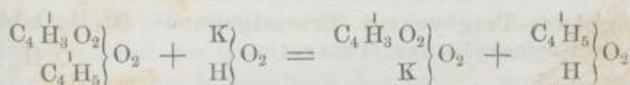
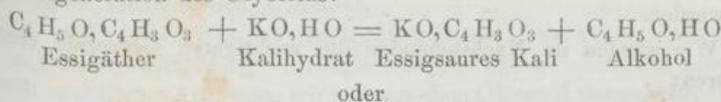
Monoglyceride.

- 2) Diglyceride. Zwei Aeq. der Säuren verbinden sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser.
- 3) Triglyceride. Drei Aeq. der Säure verbinden sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser.

Bezeichnen wir mit R ein beliebiges einatomiges Säureradical, so sind die typischen Formeln dieser Glyceride:



Auch das Verhalten der Glyceride ist dem der zusammengesetzten Aetherarten analog. So wie Letztere durch Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure und Alkohol zerlegt werden, demnach aus ihnen der Alkohol regenerirt werden kann, so auch die Glyceride. Auch sie zerfallen bei der Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure unter Regeneration des Glycerins:



Diese Zerlegung der Glyceride in Säure und Glycerin durch Alkalien nennt man Verseifung. Wir werden darauf zurückkommen.

Ihre Zerlegung durch Alkalien ist das, was man Verseifung, ihre Zerlegung durch Bleioxyd das, was man Pflasterbildung nennt.

Eine gleiche Zerlegung erleiden die Glyceride durch Behandlung mit Bleioxyd (Pflasterbildung), oder anderen Basen. Auch durch Salzsäure werden sie zersetzt; Salzsäure und Alkohol, gleichzeitig darauf einwirkend, bewirken die Bildung des Aethyläthers der vorhandenen Säure unter Freiwerden des Glycerins. Die Glyceride der flüchtigen Säuren geben bei der Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure den Aethyläther der flüchtigen Säure. Beim Erhitzen zersetzen sich die Glyceride unter Bildung von Acrolein, auch durch Einwirkung der Luft findet eine Zerlegung derselben statt, wobei sie sauer werden, indem gleichzeitig Glycerin frei wird (Ranzigwerden der Fette). Durch Gegenwart fremder Stoffe wird diese Zersetzung beschleunigt. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt sie ebenfalls in Glycerin und freie Säure. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Glycerins im Grossen.

Die Glyceride sind entweder neutrale, öartige Flüssigkeiten, Oele meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

Vorkommen.
Sie sind die wesentlichen Bestandtheile der Fette.

Vorkommen. Die Glyceride gehören zu den verbreitetsten organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenreichs. Sie sind nämlich die wesentlichen Bestandtheile der Fette, die so, wie sie in der Natur vorkommen, Gemenge verschiedener Glyceride der verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren der Gruppe: $C_n H_n O_4$, und der Oelsäure darstellen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Glycerin. Abgesehen von dieser künstlichen Darstellung können mehrere Glyceride auch aus den Fetten, in welchen sie enthalten sind, abgeschieden werden.

Wir werden im Nachstehenden die wichtigeren Glyceride einzeln anführen:

Triacetin. Essigsäure-Triglycerid, Triessigsäure-Glyceryläther, Triacetin $(C_4 H_3 O_2)_3 \left. \begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

in Wasser unlösliche, flüchtige neutrale Flüssigkeit von 1,174 specif Gew. Wird durch Erhitzen von Diacetin mit überschüssiger Essigsäure erhalten.

Diacetin. Essigsäure-Diglycerid, Diessigsäure-Glyceryläther, Diacetin $H. (C_4 H_3 O_2)_2 \left. \begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

Mit wenig Wasser mischbare, in Aether lösliche, bei $-40^\circ C$. erstarrende Flüssigkeit. Entsteht bei längerem Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Glycerin auf $200^\circ C$.

Monacetin. Essigsäure-Monoglycerid, Monessigsäure-Glyceryläther, Monacetin $H_2. C_4 H_3 O_2 \left. \begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

Der obigen Verbindung ähnliche Flüssigkeit. Entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf $100^\circ C$.

Tributyryn. Buttersäure-Triglycerid, Tributtersäure-Glyceryläther, Tributyryn $(C_8 H_7 O_2)_3 \left. \begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

Neutrale öartige Flüssigkeit, die einen Bestandtheil der Kuhbutter ausmacht.

Dibutyryn $H. (C_8 H_7 O_2)_2 \left. \begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right\} O_6$ u. Monobutyryn $H_2. C_8 H_7 O_2 \left. \begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

Dibutyryn und Monobutyryn.

verhalten sich ganz ähnlich. Alle drei können künstlich durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin dargestellt werden.

Auch die Baldriansäure liefert drei Glyceride:

Monovalerin $H_2 \cdot C_{10} \begin{matrix} \text{H}_9 \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}_9 \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}} \right\} O_6$ Neutrales Oel, durch Ammoniak in Valeramid verwandelt. Monovalerin, Divalerin, Trivalerin.

Divalerin $H \cdot (C_{10} \begin{matrix} \text{H}_9 \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix})_2 \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}_9 \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}} \right\} O_6$ Unangenehm riechendes, bitter schmeckendes Oel, bei -40° butterartig.

Trivalerin $(C_{10} \begin{matrix} \text{H}_9 \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix})_3 \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}_9 \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}} \right\} O_6$ Aehnlich der obigen Verbindung. Kommt im Delphinöl vor.

Palmitinsäure-Triglycerid $(C_{32} \begin{matrix} \text{H}_{31} \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix})_3 \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}_{31} \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}} \right\} O_6$
Tripalmitin.

Weisse, aus kleinen Kryställchen bestehende schuppige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erkalten wachsartig erstarrend, unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether. Tripalmitin

Das Tripalmitin ist ein Bestandtheil fast aller Fette, und ist in vorwiegender Menge vorzüglich in den fest-weichen und flüssigen Fetten enthalten. Am besten wird es aus dem Olivenöl dargestellt, indem man dieses bis unter $0^\circ C.$ abkühlt, wobei das Tripalmitin sich in fester Form abscheidet, während das Olein gelöst bleibt. Man bewerkstelligt eine mechanische Trennung beider durch Auspressen, erwärmt das Ausgespreste, wobei sich wieder ein flüssiger Antheil ausscheidet, und fährt damit so lange fort, bis der Pressrückstand bei $36^\circ C.$ schmilzt. Zuletzt krystallisirt man aus einem Gemisch von Alkohol und Aether um. ist in beinahe allen Fetten enthalten.

Monopalmitin $H_2 \cdot C_{32} \begin{matrix} \text{H}_{31} \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}_{31} \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}} \right\} O_6$ Monopalmitin und Dipalmitin.

und

Dipalmitin $H \cdot (C_{32} \begin{matrix} \text{H}_{31} \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix})_2 \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}_{31} \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}} \right\} O_6$

sind neutrale, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe, ähnlich dem Tripalmitin. Alle drei Glyceride erhält man künstlich durch Erhitzen von Palmitinsäure und Glycerin; je nach dem Verhältniss des Glycerins zur Säure und der Zeitdauer und Intensität des Erhitzens die eine oder die andere Verbindung.

Stearinsäure-Triglycerid $(C_{36} \begin{matrix} \text{H}_{35} \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix})_3 \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}_{35} \text{O}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}} \right\} O_6$ Tristearin.

Tristearin.

Farblose perlmutterglänzende Schuppen, die bei $63^\circ C.$ schmelzen, und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Unlöslich in

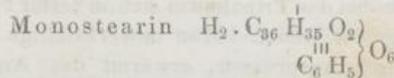
Wasser, und wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird Stearin einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei etwa 51° C. Schmilzt man wieder, so schmilzt es nun schon bei 53° C., erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 63° C. Hat man das bei 63° C. schmelzende Stearin um 2 Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C. und schmilzt aber dann erst bei 66° C. Das Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 60° und 66° C. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin.

Allgemeiner Bestandtheil der Fette und vorzugsweise der Talgarten.

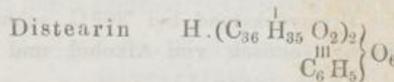
Das Tristearin ist ebenfalls ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich aber der thierischen, und in vorwiegender Menge im Hammelstalg enthalten. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei um Verwechslungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogenannten Stearinkerzen keineswegs dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure enthalten.

Man erhält das Tristearin aus Hammelstalg, indem man denselben vorerst mit kaltem Aether behandelt, welcher Palmitin und Olein auflöst, Stearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether wird es gereinigt. Das Tristearin, ebenso aber auch die beiden folgenden:

Mono- und Distearin.

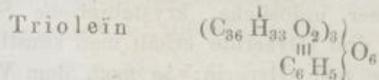
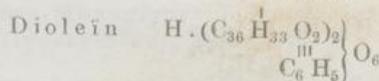
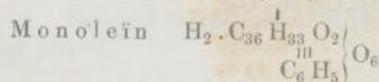


und



der obigen Verbindung ähnliche Glyceride, können künstlich durch Erhitzen wechselnder Mengen von Stearinsäure und Glycerin auf 100° bis 270° C. dargestellt werden.

Auch mit Oelsäure bildet das Glycerin drei Glyceride, nämlich:



Triolein ist der Hauptbestandtheil der fetten Oele.

Das Triolein, Oelsäure-Triglycerid, bildet den vorwiegenden Theil der Oele oder flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Es wird auch wohl kurzweg Olein genannt. Rein dargestellt ist es ein farblos und geruchloses Oel, bei — 5° C. in Krystallnadeln erstarrend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmählich eine Zersetzung erleidet.

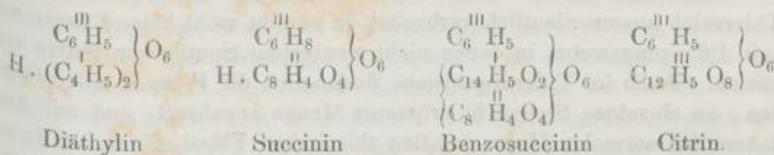
det. Leitet man in Olein salpetrigsaures Gas, so geht es in eine feste weisse Masse, das isomere Elaïdin über; das Glycerid der Elaïdinsäure (vergl. S. 277).

Man erhält das Trioleïn, indem man Olivenöl bis auf 0° C. erkaltet, das sich fest abscheidende Stearin und Palmitin entfernt, und den flüssigen Theil in Alkohol löst. Kühlt man die alkoholische Lösung bis auf 0° C. ab, so scheidet sich alles noch gelöste Palmitin ab, und die davon getrennte Lösung, mit Wasser versetzt, liefert das Oleïn rein.

Alle drei Oelsäure-Glyceride lassen sich auch künstlich durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin darstellen.

Man hat versucht den Wasserstoff im Molekül des Glycerins durch mehratomige Säureradiale und Alkoholradiale zu substituiren, und in der That mehrere derartige Verbindungen, die aber vorläufig nur theoretisches Interesse beanspruchen können, dargestellt, unter anderen folgende:

Verbindungen in welchen der typische Wasserstoff des Glycerins durch Alkohol- und mehratomige Säureradiale ersetzt ist.



Natürlich vorkommende Fette.

Unter dem Namen Fette begreift man eine Anzahl durch gewisse gemeinsame Charaktere sich in eine physiologische Gruppe einreihender Stoffe, die keine reinen organischen Verbindungen, sondern Gemenge solcher Verbindungen sind, aber Gemenge von einander sehr nahe stehenden Verbindungen: von Glyceriden, und zwar namentlich von Glyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und anderer gewissen Pflanzenfetten oft eigenthümlichen Fettsäuren der Gruppe C_nH_nO₄. Vom chemischen Standpunkte also sind die Fette Gemenge von Glyceriden. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind folgende:

Fette sind Gemenge von Glyceriden.

Allgemeiner Charakter. Die Fette sind fest: Talgarten, halbfest und salbenartig: Butter- und Schmalzarten, oder flüssig: Oele. Alle festen sind sehr leicht schmelzbar, und werden schon unter 100° C. flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen. Im flüssigen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge, und machen diese Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). Fettflecken verschwinden nicht durch Liegen an der Luft. In ganz reinem und frischem Zustande sind sie geruch-, farb- und geschmacklos. In Folge einer eigenthümlichen allmählichen Veränderung, die sie an der Luft sehr bald zu erleiden beginnen, des

Allgemeiner Charakter.

Ranzigwerdens, sind sie meist gelb gefärbt, und riechen und schmecken mehr oder weniger ranzig. Alle Fette sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf, und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiss, oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt, und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether löslich. Sie sind nicht flüchtig, fangen bei 300° C. unter Zersetzung zu kochen an, und geben bei der trockenen Destillation Acrylaldehyd (Acrolein) neben anderen Producten. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere Stoffe auf, und sind ihrerseits mit flüchtigen Oelen mischbar.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Fette sind ebensowohl im Pflanzenreich als im Thierreich ausserordentlich verbreitet, ja es gibt wohl keine Pflanze und kein Pflanzengewebe, in denen nicht wenigstens Spuren von Fetten vorkämen. Auch im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft, und mit Ausnahme des normalen Harns in allen thierischen Flüssigkeiten. (Die sogenannte *Urina chylosa* bei gewissen, jedoch sehr seltenen Krankheitsformen ist fetthaltiger Harn). In den Pflanzen treten die Fette theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und Samen überhaupt. Im Thierreiche zeigt sich das Fett gewöhnlich in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im Bindegewebe, im *Panniculus adiposus* unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, dem Gehirn, der Leber, endlich in reichlicher Menge auch in der Milch, pathologisch in der sogenannten Fettgeschwulst und der fettigen Degeneration der verschiedenen Gewebe.

Darstellung.

Darstellung. Da die Fette, wie Jedermann bekannt ist, eine ausgedehnte technische, ökonomische und pharmaceutische Anwendung finden, so werden sie im Grossen fabrikmässig gewonnen. Die häufiger in Gebrauch kommenden flüssigen Pflanzenfette gewinnt man aus den betreffenden Pflanzentheilen durch mechanische Zerstörung der Zellen, in denen sie eingeschlossen sind, mittelst Pressen und Stampfmühlen. So sind sie aber meist noch mit anderen Beimengungen, namentlich Albuminaten verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 — 2% concentrirter Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Fett aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. Man schüttelt hierauf mit warmen Wasser wiederholt, lässt absetzen, und lässt das abgehobene Fett noch durch Knochenkohle filtriren.

Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den vorher passend zerkleinerten Geweben mit oder ohne Zusatz von Wasser, zuweilen auch durch blosses Auspressen, wie beim Fischthran.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Emulsionen, Linimenten, zur Bereitung von Firnissen, Oelfarben, der Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung.

Anwendung der Fette.

Die wichtigeren Fette sind folgende:

A. Pflanzenfette.

1. Feste vegetabilische Fette.

Cacaobutter. *Oleum s. Butyrum Cacao.* Durch Auspressen der Cacaobohnen: der Samen von *Theobroma Cacao* in der Wärme gewonnen.

Cacaobutter.

Gelblich-weiße, talgartige Masse, härter als Hammeltalg, von mildem Geschmack und angenehmem Geruch. Schmilzt bei 29° bis 30° C. Besteht vorzugsweise aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid mit wenig Oelsäureglycerid. Eignet sich wegen ihrer grossen Haltbarkeit vorzugsweise zu pharmaceutischen Präparaten, bei welchen Ranzigwerden von Nachtheil wäre.

Muskatbutter, *Oleum s. Balsamum Nucistae,* aus den Nüssen von *Myristica moschata* gewonnen.

Muskatbutter.

Von talgartiger Consistenz, bräunlicher oder röthlich gelber Farbe, angenehmen Geruch und ölig gewürzhaftem Geschmack.

Enthält Myristinsäure- und Oelsäureglycerid mit etwas ätherischem Oel. Anwendung wie oben.

Lorbeeröl, *Oleum Lauri,* aus den frischen reifen Früchten von *Laurus nobilis* gewonnen.

Lorbeeröl.

Salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Masse. Enthält vorzugsweise Laurostearinsäure- und Oelsäureglycerid, neben Harz, ätherischem Oel und grünem Farbstoff.

Palmöl aus den grünen Schalen von *Avoira Elais* oder *Elais Guianensis* erhalten.

Palmöl.

Pomeranzengelbes, butterartiges, bei 27° C. schmelzendes Fett von eigenthümlichem Geruch. Enthält vorzugsweise Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid nebst gelbem Farbstoff. Dient vorzüglich zur Seifenfabrikation.

Cocustalg, *Cocosnussbutter.* Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera* erhalten.

Cocustalg.

Weiss, von Salbenconsistenz, milde schmeckend, schmilzt bei 20° C. und wird leicht ranzig. Enthält vorzugsweise Cocinsäure- und Oelsäure-

412 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicalglycerid. Dient zur Bereitung von Toilettenseifen. Auch Kerzen hat man daraus verfertigt.

Zu den festen vegetabilischen Fetten gehören ferner noch die Gälambutter (von *Bassia butyracea*), die Carapabutter (von *Carapa Guianensis*), der Pineytag (von *Vateria indica*) und das Kokkelskörneröl (von *Menispermum Cocculus*).

2. Flüssige vegetabilische Fette.

Fette Oele
des Pflanzenreichs.
Man theilt
sie in
nicht-trocknende
und trocken-
ende ein.

Fette Oele.

Man theilt sie ein in nichttrocknende und trockenende Oele. Die Letzteren unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich dadurch, dass sie in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse eintrocknen, ihr spezifisches Gewicht ist etwas grösser als das der übrigen Oele, sie werden weniger leicht ranzig, und geben mit salpetriger Säure kein Elaïdin. Die in ihnen enthaltene Oelsäure scheint eine andere Zusammensetzung zu besitzen.

Nichttrock-
nende
Oele.
Baumöl.

Nichttrocknende Oele.

Baum- oder Olivenöl. *Oleum Olivarum*. Wird aus den fast reifen Früchten der *Olea europaea*, des namentlich im südlichen Europa gezeihenden Olivenbaums durch Auspressen gewonnen.

Farbloses bis blassgelbes Oel von feinem Geruch und Geschmack. Besteht vorzugsweise aus Oelsäure- und Palmitinsäureglycerid, von denen Letzteres sich in der Kälte abscheidet, wodurch das Oel fest wird. Dient als Nahrungsmittel, in der Pharmacie zur Bereitung mehrerer Präparate, in der Marseiller Seifenfabrikation und zum Färben mit Krappth in der Färberei. Auch als feines Schmiermittel findet es Anwendung.

Mandelöl.

Mandelöl. *Oleum amygdalarum dulcium*. Wird aus den Früchten von *Amygdalus communis*, sowohl den süßen wie den bitteren gewonnen.

Hellgelb, dünnflüssig, von sehr mildem Geschmack und wenig Geruch. Wird leicht ranzig. Es enthält beinahe nur Oelsäureglycerid. Wenn bittere Mandeln zu seiner Bereitung dienen, und die Presskuchen mit Wasser befeuchtet noch einmal in der Wärme ausgepresst werden, so können sich dem Oele geringe Mengen von blausäurehaltigem Bittermandelöl, welches sehr giftig ist, sich aber durch den Geruch zu erkennen gibt, beimischen. Das Mandelöl erstarrt erst bei -25° C. Es wird vorzugsweise zur Seifen- und Pomadenbereitung, und in der Pharmacie angewendet.

Rapsöl.

Raps- oder Rapsöl, durch Auspressen der Samen von *Brassica campestris* und *oleifera* gewonnen, ist hell und dünnflüssig, dient, um in Lampen gebrannt zu werden, und enthält vorzugsweise Oelsäureglycerid. Ein ähnliches Oel ist das Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*) aus *Brassica rapa* und *napus*.

Zu den nichttrocknenden Oelen gehören auch:

Senfö! *Oleum sinapis*, aus *Sinapis nigra* und *alba*, Erdmandelöl, aus *Arachis hypogaea*, Haselnussöl aus den Nüssen von *Corylus avellana*, das Behenöl aus den Früchten von *Moringa oleifera*, das Farrnkrautwurzelöl, *Oleum Radicis Filicis Maris*, durch Ausziehen der Wurzeln von *Aspidium Filix Mas* mit Aether erhalten (ist ein Mittel gegen den Bandwurm), das Anacardöl aus den Nüssen von *Anacardium occidentale*, u. a. m.

Trocknende Oele.

Trocknende Oele.

Die wichtigeren derselben sind:

Leinöl, *Oleum Lini*, durch Auspressen der Samen von *Linum usitatissimum* erhalten. Leinöl.

Gelbes, ziemlich dickflüssiges, auch bei sehr niederer Temperatur flüssig bleibendes Oel, ausser Oleinsäure-Glycerid noch Palmitinsäure-Glycerid enthaltend. Trocknet an der Luft ziemlich rasch ein und verdickt sich. Dient zur Bereitung des Leinölfirnisses, der Buchdruckerschwärze und des Glaserkittes.

Die Leinölfirnisse erhält man durch Kochen von Leinöl mit Bleiglätte und basisch essigsäurem Bleioxyd; oder indem man es unter öfterem Schütteln längere Zeit mit diesen Ingredientien zusammenstellt. Zur Bereitung der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine zähe Consistenz angenommen hat. Leinölfirnis.

Den Glaserkitt bereitet man durch Mischen von Leinöl mit Kreide.

Hanfö! *Oleum Cannabis*, wird besonders in Russland aus den Samen von *Cannabis sativa* gewonnen. Anfangs grünliches, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack, welches zur Bereitung der Schmierseife, *Sapo viridis*, ein Mittel gegen die Krätze, dient. Hanfö!.

Mohnöl, *Oleum Papaveris*, durch Auspressen der Samen von *Papaver somniferum* erhalten. Mohnöl.

Blassgelb, dünnflüssig und wohlschmeckend. Wird in der Pharmacie angewendet.

Nussöl, *Oleum Nucum Juglandium*, durch Pressen der Nüsse von *Juglans regia* dargestellt. Hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, sehr leicht trocknend, und daher zur Oelfarbenbereitung verwendet. Nussöl.

Crotonöl, *Oleum Crotonis*, durch heisses Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* dargestellt. Crotonöl.

Bräunlichgelbes dickliches Oel von anfangs öligem, dann brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Enthält ausser Glyceriden

414 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicalen

auch eine flüchtige Säure, die Crotonsäure, von der der Geschmack und die heftig abführende Wirkung des Oeles herrührt. Wird als Abführmittel gebraucht.

Ricinusöl. Ricinusöl, *Oleum Ricini*, durch Pressen der Samen von *Ricinus communis* gewonnen.

Dickflüssiges, klares, schwach gelbliches oder farbloses Oel, ohne Geruch und von scharfem Geschmack, löst sich nicht nur in Aether, sondern auch in Alkohol leicht auf. Wirkt ebenfalls abführend und wird in der Medicin gebraucht. Es enthält neben Oleinsäureglycerid Ricinölsäureglycerid. Liefert viele interessante Zersetzungsproducte, beim Erhitzen mit Kalilauge Caprylaldehyd, mit Ammoniak geschüttelt Ricinolamid, bei der trockenen Destillation Oenanthylaldehyd, bei der Oxydation durch Salpetersäure Oenanthylsäure.

Zu den trocknenden Oelen zählen ferner noch:

Pinhönöl (Samen von *Jatropha multifida*), Springkörneröl (aus den Samen von *Euphorbia Lathyris*), Madiaöl (Samen von *Madia sativa*), Kürbiskernöl (Samen von *Cucurbita Pepo*) u. a. m.

B. Thierfette.

I. Feste thierische Fette.

Rindstalg. Rindstalg, Unschlitt, *Sevum bovinum*, durch Auslassen des namentlich in der Bauchhöhle des Rindviehes angesammelten Fettes gewonnen.

Seine Eigenschaften und Anwendungen sind bekannt. Es schmilzt bei 37° C. und besteht zu etwa $\frac{3}{4}$ aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, der Rest ist Oelsäureglycerid.

Hammeltalg. Hammeltalg, *Sevum ovillum*, dem vorigen ganz ähnlich in jeder Beziehung, aber mehr Stearinsäureglycerid enthaltend.

Schweineschmalz. Schweineschmalz, *Axungia Porci*, dasselbe wird mit Wasser aus dem Schweinefett ausgeschmolzen. Enthält fast nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid. Wird zur Salbenbereitung verwendet.

Menschenfett. Menschenfett, dem Schweineschmalz ähnlich, nur noch weicher, schmilzt bei 25° C. Enthält Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid.

Gänsefett. Gänsefett, ist dem Menschenfett sehr ähnlich, und enthält dieselben Glyceride.

Kammfett. Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt erst bei 60° C., und enthält Stearinsäure- und Oelsäureglycerid.

Butter. Butter, Kuhbutter. *Butyrum*. Bestandtheil der Kuhmilch. Wird bekanntlich durch das sogenannte Buttern aus dem Rahm, den Fette

oder Milchkügelchen, die sich beim Stehen der Milch auf ihrer Oberfläche als dicklichgelbe Schicht abscheiden, gewonnen. So wie die Butter in den Haushaltungen verbraucht wird, enthält sie noch etwa $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes an Buttermilch, Milch und Milchkügelchen, wovon man sie durch Ausschmelzen befreit. Das Butterfett soll Myristinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Capronsäure-, Caprinsäure-, Caprylsäure- und Buttersäureglycerid enthalten. Die Butter der Milch anderer Säugethiere und der Frauen verhält sich ähnlich.

2. Flüssige thierische Fette.

Eieröl. *Oleum ovorum*. Im Eidotter enthalten. Hochgelbes, dickflüssiges, leicht ranzig werdendes Oel. Enthält unter Anderem Glycerinphosphorsäure. Eieröl.

Klauenfett. *Axungia pedum Tauri*. Wird aus frischen Ochsen- und Hammelfüssen erhalten. Ein viel Oelsäure- und wenig Stearinsäureglycerid enthaltendes Oel, welches nicht leicht ranzig wird und sich auch nicht leicht verdickt. Es ist hellgelb und dünnflüssig, und wird als Schmiere für Uhren- und feine Maschinentheile benutzt. Klauenfett.

Fischthran. Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fette der grossen Seethiere, Walfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Es ist meist gemengt und enthält unter anderen Glyceriden Valeriansäureglycerid, von dem sein übler Geruch herzurühren scheint. Es wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife, und als Schmiermittel in der Loh- und Weissgerberei angewendet. Fischthran.

Leberthran. *Oleum jecoris Aselli*. Dieses in neuerer Zeit als Arzneimittel sehr vielfach angewendete thierische Oel wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten (*Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Palladius*, *Gadus Morrhu*, auch wohl aus Rajaarten) hauptsächlich in Norwegen bereitet, der weisse, durch freiwilliges Ausfliessen des Oeles aus den auf einander gehäuften Fischlebern, die braunen Sorten durch künstliches Auspressen und Auskochen. Hell- bis röthlichgelbes, dickliches Oel von fischthranartigem Geruch und mildem Geschmack. Enthält hauptsächlich Oelsäureglycerid, ausserdem andere Glyceride zum Theil flüchtiger Fettsäuren, Gallenbestandtheile und sehr geringe Mengen von Brom und Jod. Auch phosphorsaurer Kalk ist darin enthalten. Der Jodgehalt unverfälschten Oeles übersteigt kaum 0,05 Proc.

Wichtigere Zersetzungen der Fette.

Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 405 näher auseinandergesetzt

wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die zusammengesetzten Aetherarten; die Säure des Glycerids verbindet sich nämlich mit der zur Zersetzung angewandten Basis zu einem Salze, während das Hydratwasser der Basis an das Glyceryloxyd tritt und damit Glycerin bildet. So gibt Palmitin und Kali palmitinsaures Kali und Glycerin, Stearin und Natron stearinsaures Natron und Glycerin, Olein und Bleioxyd ölsaures Bleioxyd und Glycerin u. s. w.

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Basen keine anderen Producte liefern, wie Glycerin einerseits, und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Binstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin einerseits und anderseits ein Gemenge von stearinsäurem, palmitinsäurem und ölsaurem Natron.

Beim Kochen der Fette mit Kali- oder Natronlauge findet stets eine solche Zersetzung statt. Die Fette lösen sich dabei auf, und es ist nun in der Lösung kein unzersetztes Fett mehr enthalten, sondern Glycerin und die Kali- oder Natronsalze der in den Fetten enthaltenen Säuren.

Die Zersetzung der Fette durch caustische Alkalien nennt man ihre **Verseifung**.

Die gewöhnlichen Seifen aber sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze der in den verseiften Fetten enthaltenen Säuren.

Wendet man zur Zersetzung der Fette statt caustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin einerseits und ein Gemenge von Bleioxydsalzen der in den Fetten enthaltenen Säuren, welches etwas unzersetztes Fett enthält und in der Wärme weich und knetbar ist. Derartige Gemenge nennt man **Pflaster (Emplastrum)**.

Je nach der Anwendung von Kali und Natron zur Verseifung der Fette unterscheidet man Kali- und Natron- oder Sodaseifen, je nach ihrer Consistenz harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Die Natronseifen oder Kernseifen sind im Allgemeinen härter als die Kaliseifen oder Schmierseifen; die Seifen sind ferner in der Regel um so weicher, je mehr ölsaure, und um so härter, je mehr stearinsäure Alkalien sie enthalten.

Die Natronseifen, die durch Aussalzen (s. unten) erhalten werden, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben den fettsauren Natronsalzen nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kali- oder Schmierseifen dagegen enthalten ausser den Kalisalzen auch noch Glycerin und überschüssiges Kali beigemengt.

Man bereitet die Seifen, indem man die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kocht, bis vollständige Zersetzung und vollständige Lösung eingetreten ist, und nun die Lösung, wenn Kali angewendet wurde, eindampft, wobei als Rückstand die sogenannte Schmierseife erhalten wird, oder indem man aus der Lösung der Seife durch Zusatz von

Versel-
fung ist
Zer-
setzung
der Fette
durch Al-
kalien.

Seifen sind
Gemenge
von Kali-
oder Na-
tronsalzen
der fetten
Säuren.
Pflaster,
Gemenge
von Blei-
oxydsal-
zen der
fetten
Säuren.

Kali- und
Natron-
seifen.

Harte und
weiche,
Kern- und
Schmier-
seifen.

Bereitung
der Seife.

Kochsalz ausscheidet. Hatte man Kalilauge zur Verseifung angewendet, so wird durch das Aussalzen: den Zusatz von Kochsalz, eine Umsetzung der Kaliseife in Natronseife und Chlorkalium bewirkt.

In den südeuropäischen Ländern (Marseille, Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation) benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Wenn nicht absichtlich gefärbt, sind die Seifen weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an und lösen sich in Alkohol und Wasser vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend. Durch viel Wasser werden sie in saure sich niederschlagende Salze, und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalien scheiden die Seifen aus ihren Lösungen wieder aus (Aussalzen). Durch Bittererdesalze, Kalksalze oder hartes Wasser (solches, welches viel Kalksalze enthält) entstehen in den Seifenlösungen weisse Niederschläge: Verbindungen der Kalk- oder der Bittererde mit den fetten Säuren, und darauf gründet sich die in den Haushaltungen wohlbekannt Thatsache, dass sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht auf der Zersetzung der Seifen durch Wasser, indem das dabei freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht wegnimmt, und andererseits die sich abscheidenden sauren fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen.

Allgemeine Eigenschaften der Seifen.

Die gewöhnlichsten Arten der Seifen sind folgende:

Arten der Seifen.
Hausseife.

Gewöhnliche harte Talg- oder Hausseife. Wird durch Verseifen von Rindstalg mit Kalilauge, Aussalzen mit Kochsalz und Formen erhalten.

Baumölseife (Marseiller, venetianische Seife). Man verwendet dazu Baum- oder Olivenöl, zu welchem man gewöhnlich etwas Mohnöl setzt, und Natron.

Baumölseife.

Cocosnussölsodaseife. Aus Cocosnussöl und Talg mit starker Natronlauge dargestellt. Diese Seife enthält Glycerin und freies Alkali.

Cocosnussölsodaseife.

Palmölseife. Aehnlich wie die vorige. Aus Palmöl unter Zusatz von etwas Harz (Colophonium) mittelst Natronlauge gewonnen.

Palmölseife.

Schmierseifen. Gallertartige, aus der Luft Wasser anziehende Seifen, die durch Kochen von Hanföl, Rüböl, Leinöl und Mohnöl mit Kalilauge dargestellt werden. Sie bestehen im Wesentlichen aus ölsaurem Kali mit beigemengtem Kali und Glycerin.

Schmierseifen.

Die medicinisch angewandten Seifen sind:

Medicinische Seife. *Sapo medicatus*. Aus Natronlauge und Olivenöl und Aussalzen mit Kochsalz dargestellt. Vorzugsweise aus ölsaurem Natron bestehend.

Medicinische Seife

Guajak-
seife.

Guajakseife. *Sapo Guajacinus*. Durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von medicinischer Seife und Guajakharz dargestellt. Dunkelgrünlichbraune spröde Masse.

Jalapen-
seife.

Jalapenseife. *Sapo jalapinus*. Aus Jalapenharz wie die obige bereitet.

Grüne
Schmier-
seife.

Grüne Schmierseife. *Sapo viridis*. Aus Hanföl und Kalilauge bereitet. Wird als Mittel gegen die Krätzmilbe angewandt.

Opodel-
doc.

Der sogenannte *Balsamum Opodeldoc*, *Linimentum saponato-camporatum*, ist eine mit Campher, Rosmarinöl und Ammoniak versetzte alkoholische Seifenlösung.

*Linimen-
tum vola-
tile.*

Das *Linimentum volatile* oder *ammoniatum*, durch Zusammenschütteln von Ammoniakliquor und Olivenöl erhalten, ist keine eigentliche Seife.

Die feinen Toilettenseifen erhalten gewöhnlich färbende und wohlriechende Zusätze (ätherische Oele).

Unter Pflastern versteht man im Allgemeinen die Bleioxydsalze der in den Fetten enthaltenen fetten Säuren, doch werden einerseits die Verbindungen dieser Säuren mit anderen schweren Metalloxyden, welche man erhält, wenn man Seifenlösungen mit Metalllösungen fällt, ebenfalls Pflaster genannt, und andererseits gibt es pharmaceutische Präparate, die den Namen Pflaster, *Emplastra*, führen, ohne es im erörterten chemischen Sinne zu sein.

Bleiglätte-
pflaster.

Der Hauptbestandtheil sehr vieler officineller Pflaster ist das Bleiglättepflaster: *Emplastrum Lithargyri simplex*, welches man durch Kochen von Olivenöl und Wasser mit Bleiglätte bereitet, und daher in der That ein Pflaster auch im chemischen Sinne darstellt; dagegen sind das englische Pflaster, das Cantharidenpflaster, das Seifenpflaster u. a. Gemenge von Wachs, Harz und anderen heilkräftigen Stoffen.

Veränderungen der Fette an der Luft.

Ranzigwerden der Fette.

Ranzig-
werden
der Fette

An der Luft nehmen die Fette allmählich Sauerstoff auf, und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht aber anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich, und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweissen, Schleim und anderen fremdartigen Materien, die sie aus den Substanzen, woraus sie erhalten werden, aufgenommen haben, wird die ranzige Zersetzung der Fette erfahrungsgemäss beschleunigt, ohne dass es entscheidend wäre, ob diese Materien nur als Sauerstoff-Ueberträger, oder als Fermente wirken. Die Zersetzung der Fette selbst, welche man Ranzigwerden nennt, ist überhaupt noch nicht genau studirt, man weiss nur

dass dabei Glycerin frei wird, welches selbst weitere Zersetzungen erleidet, und dass aus den dabei freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe C_nH_nO₄ bilden. Wenn Oele der Luft in sehr vertheiltem Zustande dargeboten werden, so kann die Sauerstoffaufnahme so rasch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert.

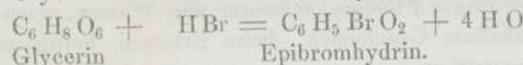
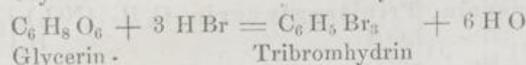
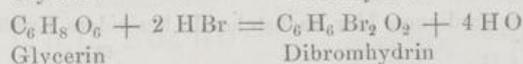
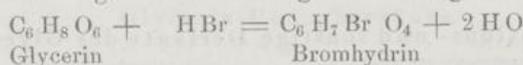
Durch Schütteln der Fette mit heissem Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Zustand wieder benehmen.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 2, 4 und 6 Aeq. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als die Haloide des Glyceryls, theils als Oxychlorüre, -bromüre und -jodüre aufzufassen.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

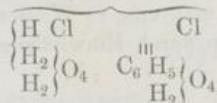
Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:



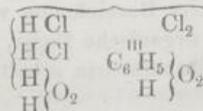
Wenngleich ihre Bildung der der Glyceride analog erscheint, so lassen sie sich doch nur schwierig systematisch auffassen. Am einfachsten lassen sie sich noch typisch mit der Zugrundelegung der gemischten Typen deuten.

Deutung der Verbindungen des Glycerins durch typische Formeln von gemischten Typen abgeleitet.

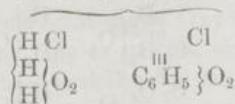
Wir führen die wichtigeren derselben mit ihren typischen Formeln und zur Erläuterung mit beigesetztem Typus auf:



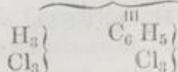
Typus Chlorhydrin
(Glycerioxyhydrochlorür)



Typus Dichlorhydrin
(Glycerioxyhydrochlorid)



Typus Epichlorhydrin
(Glycerioxychlorid)



Typus Trichlorhydrin
(Glycerylechlorid)

420 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradiale.

Aehnliche Verbindungen geben Jod- und Bromwasserstoffsäure mit Glycerin.

Chlorhydrin.

Chlorhydrin oder Glyceroxyhydrochlorür $C_6H_7ClO_4$ erhält man durch längeres Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Glycerins, Neutralisation mit kohlenurem Kali und Ausziehen mit Aether. Neutrale, bei $227^\circ C.$ siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit.

Dichlorhydrin.

Dichlorhydrin oder Glyceroxyhydrochlorid $C_6H_6Cl_2O_2$ bildet sich, wenn eine Lösung von Glycerin in rauchender Salzsäure längere Zeit auf $100^\circ C.$ erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin. Oelartige bei $178^\circ C.$ siedende Flüssigkeit.

Epichlorhydrin.

Epichlorhydrin oder Glyceroxychlorid $C_6H_5ClO_2$ entsteht bei längerem Erhitzen einer Lösung von Dichlorhydrin in rauchender Salzsäure; man sättigt mit kohlenurem Kali und destillirt, wobei das Epichlorhydrin zuerst übergeht. Oelartige bei 120° bis $130^\circ C.$ siedende Flüssigkeit.

Die Brom- und Jodverbindungen zeigen ähnliche Eigenschaften, und werden auf analoge Weise dargestellt.

Substitutions- und sonstige Derivate des Glycerins.

Von diesen verdienen hier nachstehende besonders Erwähnung:

Nitroglycerin.

Nitroglycerin, Trinitroglycerin $C_6H_2 \cdot \overset{|||}{(NO_3)_3} \left. \begin{matrix} \\ \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_6$

Blassgelbes öliges Fluidum, schwerer wie Wasser, geruchlos, von süßem gewürzhaftem Geschmack, beim Erhitzen heftig explodirend. Scheint giftig zu wirken.

Wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin erhalten.

Das Nitroglycerin zersetzt sich nach einiger Zeit von selbst unter Bildung von Oxalsäure und Glycerinsäure.

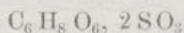
Glyceramin.

Glyceramin $C_6H_9NO_4$.

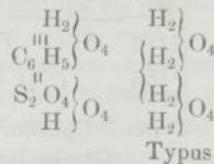
Unter dieser Bezeichnung versteht man eine in Wasser und Aether leicht lösliche organische Basis, die man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Dibromhydrin erhält.

Glycerin-Schwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:

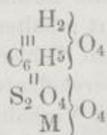


Nach der Typentheorie:



Farblose und geruchlose sehr saure Flüssigkeit, sehr leicht, schon im Vacuo in Schwefelsäure und Glycerin zerfallend. Die wässrige Säure zersetzt die kohlen-sauren Salze. Glycerin-Schwefelsäure.

Mit Basen bildet die Glycerinschwefelsäure die glycerinschwefelsauren Salze. Ihre allgemeine Formel scheint

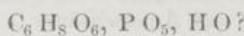


und die Säure demnach einbasisch zu sein. Die Salze sind alle in Wasser leicht löslich und werden sehr leicht zersetzt. Das Kalksalz stellt farblose, bitter schmeckende Nadeln dar.

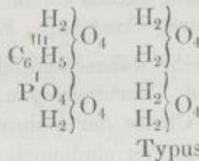
Man erhält die Glycerin-Schwefelsäure durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, und sättigt mit kohlen-saurem Kalk, wodurch man den glycerinschwefelsauren Kalk erhält, der durch Oxalsäure zerlegt wird.

Glycerin-Phosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



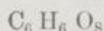
Zähe Masse von sehr saurem Geschmack. Zerfällt in gelinder Wärme in Glycerin und Phosphorsäure. Die Säure ist zweibasisch, und bildet krystallisirbare Salze. Glycerin-Phosphorsäure.

Das Kalksalz fällt aus der kaltgesättigten wässrigen Lösung beim Kochen in perlmutterglänzenden Blättchen heraus. Wird durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure auf Glycerin erhalten.

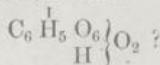
Diese Säure soll im Eigelb und Gehirn vorkommen.

Glycerinsäure.

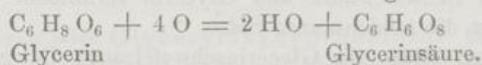
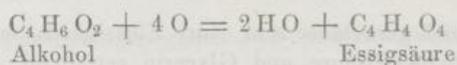
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese neuerlichst durch Oxydation des Glycerins mittelst Salpetersäure erhaltene, wie es scheint, einbasische Säure, steht zum Glycerin in einem einfachen Verhältniss. Sie entsteht daraus, wie die Essigsäure aus dem Alkohol, durch Verlust von 2 H, welche als Wasser austreten, und durch Eintritt von 2 O. Glycerinsäure.



Die Glycerinsäure stellt eine farblose syrupdicke Flüssigkeit dar, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt kohlen-saure Salze unter Aufbrausen, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, und mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen. Bis auf 140°C. erhitzt wird sie in eine bräunliche gummiähnliche Masse verwandelt. Stärker erhitzt, stösst sie saure Dämpfe aus, und brennt mit russender Flamme.

Das Kalksalz $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{Ca} \end{smallmatrix}\right. + 2\text{aq.}$ Bildet kleine, weisse, concentrisch gruppirte Krystalle, löslich in Wasser, leichter in heissem wie in kaltem, aber unlöslich in Alkohol und Aether.

Bildung
und Zer-
setzun-
gen.

Die Glycerinsäure wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten. Ausserdem entsteht sie aber bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins, und wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins durch Platinmohr.

Kalihydrat zersetzt beim Erhitzen die Glycerinsäure unter Bildung von Milchsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Mannit,
Kohlehy-
drate und
Glucoside
gehören
wahr-
scheinlich
auch in
die Classe
der mehr-
atomigen
Alkohole.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Mannit, die Kohlehydrate und die Glucoside, Verbindungen, die wir erst weiter unten kennen lernen werden, zur Classe der mehratomigen Alkohole gehören. Allein unsere Kenntnisse darüber sind noch zu mangelhaft, um diese Substanzen schon jetzt ins System einreihen zu können.