

386 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

- Nussöl. Nussöl, *Oleum Nucum Juglandium*, durch Pressen der Kerne von *Juglans regia* dargestellt. Hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, sehr leicht trocknend und daher zur Oelfarbenbereitung verwendet.
- Crotonöl. Crotonöl, *Oleum Crotonis*, durch heisses Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* dargestellt.
Bräunlichgelbes, dickliches Oel von anfangs öligem, dann brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Enthält ausser Glyceriden auch 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 trocknen Destillation Oenanthylaldehyd, bei der Oxydation durch Salpetersäure Oenanthylsäure.
Zu den trocknenden Oelen zählen ferner noch die aus den Samen gepressten Oele:
Pinhönöl (*Jatropha multifida*), Springkörneröl (*Euphorbia Lathyris*), Madiaöl (*Madia sativa*), Kürbiskernöl (*Cucurbita Pepo*) u. a. m.

B. Thierfette.

1. 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. Bestandtheil der Kuhmilch. Wird bekanntlich durch das sogenannte Buttern aus dem Rahm, den Fett- 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. Wird durch Auspressen der hart gekochten Eidotter dargestellt. Eieröl.

Klauenfett. *Azungia 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 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 sehr 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 vielfach angewendete thierische Oel wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten (*Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Pollachius*, *Gadus Morrhua*, auch wohl aus Rajaarten) hauptsächlich in Norwegen und Newfoundland bereitet, der weisse: durch freiwilliges Ausfliessen des Oeles aus den aufeinander gehäuften Fischlebern, die braunen Sorten: durch künstliches Auspressen und Anskochen. 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. Leberthran.

Wichtigere Zersetzungen der Fette.

Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 368 näher auseinandergesetzt wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die zusammengesetzten Aetherarten ein- und zweiatomiger Alkohole; sie zerfallen dabei in Salze der in den Glyceriden enthaltenen Säuren und in Glycerin. So giebt Palmitin und Kali palmitinsaures Kali und Glycerin, Stearin und Natron stearinsaures Natron und Glycerin, Olein und Bleioxyd ölsaures Bleioxyd und Glycerin u. s. w. Seifen und Pflaster.

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Basen keine anderen Producte liefern, wie Glycerin und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Rindstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin und ein Gemenge von stearinsäurem, palmitinsäurem und ölsäurem 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 kaustische 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 kaustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin 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 **Bleipflaster** (*Emplastra plumbea*).

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 ölsäure, 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 die Seife durch Zusatz von 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, besonders im südlichen Frankreich, wo Marseille Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation ist, benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und

Verseifung
ist Zer-
setzung
der Fette
durch
Alkalien.

Seifen sind
Gemenge
von Kali-
oder Na-
tronsalzen
der fetten
Säuren.

Pflaster,
Gemenge
von Blei-
oxydsalzen
der fetten
Säuren.

Kali- und
Natron-
seifen.

Harte und
weiche,
Kern- und
Schmier-
seifen.

Bereitung
der Seifen.

Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Allgemeine Eigenschaften der Seifen.
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 wohlbekannte 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.

Die gewöhnlichsten Arten der Seifen sind folgende:

Gewöhnliche harte Talg- oder Hausseife. Wird durch Ver-seifen von Rindstalg mit Kalilauge, Aussalzen mit Kochsalz und Formen er-halten. Arten der Seifen. Hausseife.

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

Cocosnussölsodaseife. Aus Cocosnussöl und Talg mit starker Na-tronlauge 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 dar-gestellt werden. Sie bestehen im Wesentlichen aus ölsaurem Kali mit beige-mengtem 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.

Guajakseife. *Sapo guajacinus*. Durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von medicinischer Seife und Guajakharz dargestellt. Dunkelgrünlich-braune, spröde Masse. Guajakseife.

Jalappenseife. *Sapo jalappinus*. Aus Jalappenharz wie die obige bereitet. Jalappenseife.

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

Der sogenannte *Balsamum Opodeldoc*, *Linimentum saponato-camphora-* Opodeldoc.

390 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

tum, ist eine mit Campher, Rosmarinöl und Ammoniak versetzte alkoholische Seifenlösung.

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

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

Pflaster. 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 giebt 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 welches daher in der That ein Pflaster auch im chemischen Sinne darstellt; dagegen sind das englische Pflaster, das Cantharidenpflaster, das Seifenpflaster u. a. keine Pflaster im chemischen Sinne.

Veränderungen der Fette an der Luft.

Ranzigwerden der Fette.

Ranzigwerden der Fette.

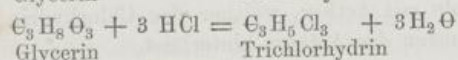
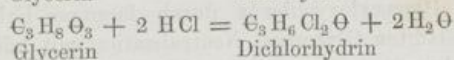
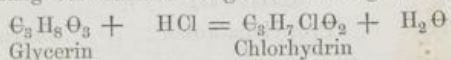
An der Luft nehmen die Fette allmählich Sauerstoff auf und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweiss, 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 entschieden 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 das Glycerin zuerst angegriffen und zu flüchtigen Fettsäuren oxydirt wird, sowie dass aus den freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe $C_n H_{2n} O_2$ bilden. Wenn Oele der Luft in sehr feinvertheiltem 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.

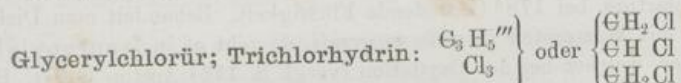
Haloidäther des Glycerins.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 1, 2 und 3 Mol. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als wahre Haloidäther, theils als Oxychlorüre, -bromüre und -jodüre aufzufassen (Chlorhydrine). Glycerin
und Wasser-
stoffsäuren.

Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:

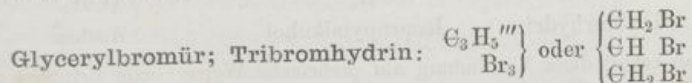


Wenngleich ihre Bildung der der Glyceride analog erscheint, so lassen sie sich doch nicht ganz so auffassen. Ihr Bau wird durch die Anwendung der neueren Theorie am besten klargelegt.



Bei 155° C. siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit. Glyceryl-
chlorür.
Durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser geht es in Glycerin über.

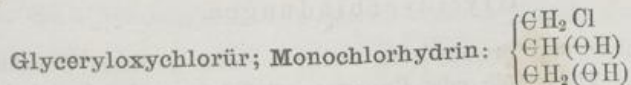
Wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin erhalten.



Schwere, schwach rauchende, ölige Flüssigkeit, welche von Wasser langsam zersetzt wird. Siedet bei 175° bis 180° C. Beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser liefert es ebenso wie die obige Verbindung Glycerin. Glyceryl-
bromür.

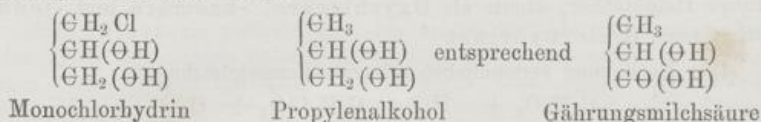
Wird am leichtesten durch Behandlung von Dibromhydrin oder Epibromhydrin mit Bromphosphor dargestellt.

Behandelt man Allyljodür mit Brom, so erhält man eine dem Glycerylbromür isomere Flüssigkeit (Allyltribromid), welche sich aber mit essigsaurem Silber in eine wirkliche Glycerylverbindung, in Essigsäure-Triglycerid, umsetzt. Es beruht hierauf die künstliche Darstellung des Glycerins (vergl. S. 384).

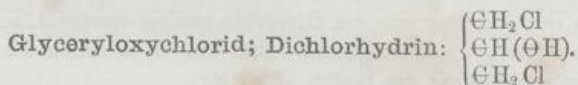


Neutrale, bei 227° C. siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit. Auch Glyceryl-
oxychlorür.
in Alkohol und Aether löslich.

Behandelt man Monochlorhydrin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so wird das Chloratom gegen Wasserstoff ausgetauscht und man erhält Propylenalkohol, dieser aber liefert bekanntlich Gährungsmilchsäure. Hieraus ergibt sich für das Monochlorhydrin die oben in der Formel ausgedrückte chemische Structur, zugleich auch für das Glycerin die von uns adoptirte Structurformel:

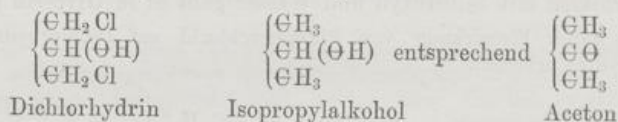


Man erhält Glyceryloxychlorür durch längeres Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Glycerins, Neutralisation mit kohlensaurem Natron und Schütteln mit Aether, welcher das Chlorhydrin aufnimmt und nach dem Verdunsten des Aethers hinterlässt.



Glyceryloxychlorid.

Oelartige, bei 178° C. siedende Flüssigkeit. Behandelt man Dichlorhydrin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so geht es in Isopropylalkohol über, welcher bei der Oxydation (vergl. S. 175) Aceton liefert. Hieraus ergibt sich ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Structurformeln des Dichlorhydrins und des Glycerins:



Man erhält diese Verbindung auf mehrfache Weise: beim Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und rauchender Salzsäure durch längere Zeit auf 100° C., bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin, sowie bei der Behandlung des letzteren mit Chlorschwefel.

Brom- und Jodhydrine.

Aehnliche Verbindungen geben Brom- und Jodwasserstoffsäure (Brom- und Jodhydrine). Die Bromhydrine erhält man durch Behandlung des Glycerins mit Bromphosphor.

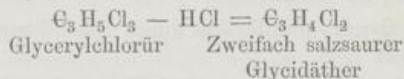
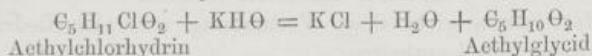
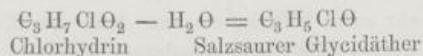
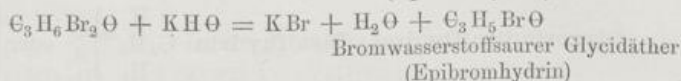
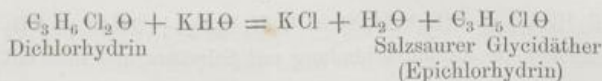
Gemischte Chlorhydrine.

Es sind endlich noch Verbindungen dargestellt, in welchen der Wasserstoff der Chlorhydrine durch Radicale organischer Säuren und das Chlor zum Theil durch Brom ersetzt ist.

Glycidverbindungen.

Glycidverbindungen.

Die Chlor- und Bromhydrine verlieren unter gewissen Umständen Wasser, Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure und gehen dadurch in eigenthümliche ätherartige Verbindungen über, die den Namen Glycide oder Glycidäther führen. Z. B.:



Sämmtliche Glycide besitzen die charakteristische Eigenschaft, sich direct mit Wasser, Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure zu vereinigen und dadurch wieder in die ursprünglichen Glycerolverbindungen überzugehen.

Ueber die rationelle Formel, d. h. über die Constitution der Glycidverbindungen ist noch keine Uebereinstimmung erzielt.

Verschiedene Ansichten über ihre Constitution.

Eine hierher gehörige Verbindung ist:

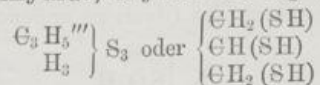
Salzsaurer Glycidäther (Epichlorhydrin), $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$. Leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Siedet bei 118°C . Mit Wasser erhitzt, verwandelt es sich in Chlorhydrin: $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$; mit Salzsäure erhitzt, giebt es Dichlorhydrin: $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} + \text{HCl} = \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$. Phosphorchlorid verwandelt es in Glycerylchlorür.

Salzsaurer Glycidäther.

Wird am leichtesten durch Destillation von Dichlorhydrin mit concentrirter Kalilauge erhalten.

Sulfoderivate und Sulfonsäuren des Glycerins.

Glycerintrisulfhydrat; Glycerinmercaptan; Trisulfhydrin:



Farblose, unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,39 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

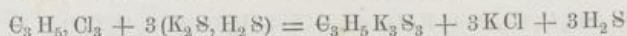
Glycerinmercaptan.

Mit Metallen giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge, in welchen die 3 Atome typischen Wasserstoffs durch Metalle ersetzt sind.

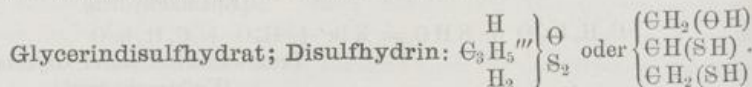
Ihre allgemeine Formel ist demnach $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ \text{M}_3 \end{array} \right\} \text{S}_3$. Es sind amorphe, zum Theil gefärbte Niederschläge.

Man erhält das Glyceryltrisulfhydrat durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (in alkoholischer Lösung) auf Glycerylchlorür (Trichlorhydrin):

394 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.



Man zerlegt die Kaliumverbindung mit Salzsäure und fällt mit Wasser.

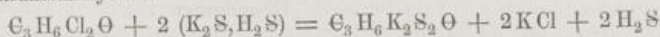


Glyceridi-
sulphhydrat.

Farblose, sehr zähe Flüssigkeit von 1,34 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

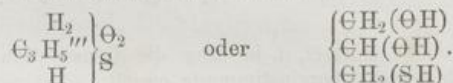
Mit Metallsalzen giebt diese Verbindung amorphe Niederschläge, welche 2 Atome Metall enthalten.

Man erhält das Glyceriddisulphhydrat durch Behandlung des Dichlorhydrins mit Kaliumsulfhydrat:



und Zersetzung der Kaliumverbindung durch Salzsäure.

Glycerinmonosulphhydrat; Sulphhydrin:

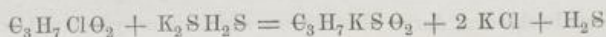


Glycerin-
monosulphy-
drat.

Farblose, zähe Flüssigkeit von 1,29 specif. Gewicht, von namentlich in der Wärme unangenehmem Geruch, wenig löslich in Wasser, nicht in Aether, leicht löslich in Weingeist.

Mit den Metallsalzen bildet es in Wasser meist unlösliche Niederschläge, die 1 Atom Metall enthalten.

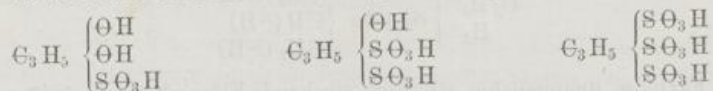
Man erhält das Glycerinmonosulphhydrat in analoger Weise wie die beiden obigen Verbindungen durch Behandlung von Chlorhydrin mit Kaliumsulfhydrat:



Wie man aus dem Verhalten der Sulphhydrate des Glycerins gegen Metalle ersieht, ist nur der dem Schwefelwasserstofftypus zugehörige Wasserstoff durch Metalle leicht vertretbar, mit dem Eintritt je eines Schwefelatoms wird immer auch ein Atom H durch Metalle vertretbar.

Glycerinsulfonsäuren.

Es sind drei Sulfonsäuren des Glycerins angenommen, nämlich:



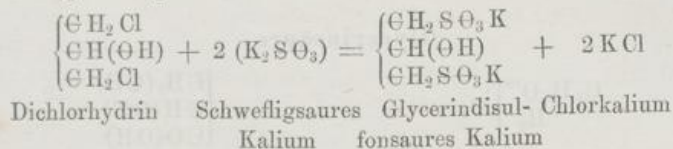
Glycerinmonosulfonsäure Glycerindisulfonsäure Glycerintrisulfonsäure

Von diesen Säuren sind nur die beiden ersten genauer bekannt.

Glycerin-
monosul-
fonsäure.

Die Glycerinmonosulfonsäure erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerinmonosulphhydrat, wobei die Gruppe (SH) durch Oxydation in $S\Theta_2(\Theta H)$ übergeht. Sie stellt einen zerfließlichen stark sauren Syrup dar und ist einbasisch. Ihre Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Glycerindisulfonsäure dagegen erhält man leicht bei der Einwirkung von Dichlorhydrin auf neutrales schwefligsaures Kalium, nach der Formelgleichung:



Aus dem Bleisalze der Säure erhält man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure als einen unkrystallisirbaren Syrup; sie ist eine starke zweibasische Säure, welche schön krystallisirende Salze liefert. Sie wird weder von Salpetersäure, noch von Kalilauge angegriffen, zerfällt aber beim Erhitzen mit Aetzalkali in Glycerin und schwefligsaures Kalium.

Glycerintrisulfonsäure bildet sich in analoger Weise bei der Behandlung von Trichlorhydrin (Glycerylchlorür) mit schwefligsaurem Kalium, ist aber noch nicht näher studirt.

Ammoniakderivate des Glycerins sind zwar einige angenommen, aber kaum näher gekannt. Wir übergehen sie daher.

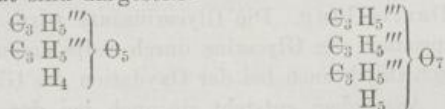
Polyglycerylalkohole.

So wie das Aethylen ist auch das Glyceryl als mehratomiges Alkoholradical durch die Eigenschaft charakterisirt, sich in Verbindungen anzuhäufen und den Polyäthylenalkoholen entsprechende Verbindungen zu liefern.

Bekanntlich erhält man die Polyäthylenalkohole durch directe Vereinigung von Aethylenalkohol und Aethylenoxyd, so wie auch beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit bromwasserstoffsäurem Aethylenäther (Aethylenoxydbromür).

Die Polyglycerylalkohole erhält man in analoger Weise bei der Behandlung von Glycerin mit Monochlorhydrin (Glyceryloxychlorür). Sie entstehen übrigens auch beim Erhitzen des Glycerins allein bis zur beginnenden Zersetzung.

Bis jetzt sind dargestellt:



Diglycerylalkohol

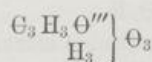
Triglycerylalkohol

Es sind syrupdicke, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leichter lösliche Flüssigkeiten. Sie destilliren im luftverdünnten Raume unzersetzt.

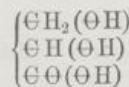
Auch Aetherarten und Chlorhydrine dieser Polyglycerylalkohole sind dargestellt.

Dem Glycerylalkohol entspricht eine einzige Säure, die

Glycerinsäure.

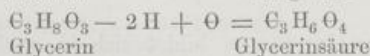
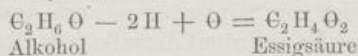


Typenformel.



Structurformel.

Die Glycerinsäure steht zum Glycerin in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol:



Sie entsteht in der That aus dem Glycerin und ist die demselben entsprechende Säure.

Glycerin-
säure.

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 und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Mit Wasser und Alkohol mischt sie sich in allen Verhältnissen. Bis auf 140° C. erhitzt, verwandelt sie sich in eine bräunliche, gummiähnliche Masse. Noch stärker erhitzt, liefert sie Brenztrauben- und Brenzweinsäure.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt die Glycerinsäure in Essigsäure und Ameisensäure.

Wird sie aber mit concentrirter Kalilauge gekocht, so liefert sie Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure.

Durch die Einwirkung von Jodphosphor entsteht daraus Jodpropionsäure. Phosphoroxchlorid erzeugt Monochlorpropionsäure.

Die Glycerinsäure ist, wie obige Structurformel zeigt, dreiatomig aber einbasisch. Sie liefert mit 1 Atom Metall neutrale Salze, deren

allgemeine Formel daher $\left. \begin{array}{c} \text{h}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_3\text{O}''' \\ \text{M} \end{array} \right\} \Theta_3$ ist.

Ihre Salze sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.

Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glycerinsäure wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten und bildet sich wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins vermittelst Platinmohr. Ausserdem entsteht sie auch bei der freiwilligen Zersetzung des Salpetersäure-Glycerinäthers (Nitroglycerins).

Eine

stellt n
werthi
folgend

Es
vier si
manche
vierw
mense
Be
durch
bromi
dern v
den zu

W
stoffe: