

Fette Substanzen.

So wie man sich durch die Aehnlichkeit, welche mehrere organische Verbindungen in den meisten ihrer physischen Verhältnisse (wie Schmelzbarkeit, Verflüchtbarkeit u. s. f.) und in gewissen, wenn gleich minder wesentlichen, chemischen Verhältnissen, wie Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit im Wasser, Alkohol, ausgezeichnete Brennbarkeit u. s. f. zeigen, bestimmen lässt, solche Verbindungen in besonderen Abtheilungen als *Harze*, *flüchtige Oele* u. s. f. zu vereinigen, ohne damit aussprechen zu wollen, dass die Individuen solcher Abtheilungen desswegen auch ihren *wesentlichsten* chemischen Verhältnissen nach einander analog seyn müssen, so führt man auch mehrere Substanzen wegen ihrer Aehnlichkeit in Absicht auf physische Verhältnisse und gewisse minder wesentliche chemische Eigenschaften unter der gemeinschaftlichen Benennung *fette Substanzen* in Einer Abtheilung auf. Während nun aber, wie wir gesehen haben, die verschiedenen flüchtigen Oele z. B., ihrer Aehnlichkeit in Absicht auf physische Merkmale und gewisse minder wesentliche chemische Verhältnisse ungeachtet, dennoch ihrer eigentlichen Natur nach so verschieden sind, dass man sie in mehrere Unterabtheilungen zu bringen genöthigt ist, so läuft dagegen, wenige Ausnahmen abgerechnet, den an sich minder wesentlichen Aehnlichkeiten, auf welchen die Vereinigung der fetten Substanzen in Eine Abtheilung beruht, eine höchst merkwürdige, mit der innersten Natur dieser Substanzen in Zusammenhang stehende Uebereinstimmung parallel. Die fetten Substanzen bilden daher eine wirklich natürliche Familie, sofern ihrer mehr äusserlichen Aehnlichkeit auch eine ähnliche innere Natur entspricht; sie bilden einen der Lichtpunkte in dem Studium der organischen Verbindungen.

Die fetten Substanzen sind durch folgende Verhältnisse ausgezeichnet.

Sie sind bei der gewöhnlichen Temperatur entweder flüssig (*fette Oele*), oder fest und fast ohne Ausnahme leicht schmelzbar; die am schwierigsten schmelzbare fette Substanz schmilzt bei 175°. Die festen Fette sind weiss, durchsichtig oder durchscheinend, zum Theil krystallinisch, und *fühlen sich fett an*; die flüssigen stellen ein farbloses (oder nur zufällig gefärbtes), etwas *dickflüssiges* Oel dar, welches, sofern es an der Luft nicht verdampft, auf Papier einen nicht verschwindenden Fettfleck macht. Alle fette Substanzen sind in reinem Zustand geruchlos und geschmacklos, oder von ganz schwachem, mildem Geschmack. Sie sind sämmtlich leichter als Wasser, und *im Wasser völlig unauflöslich*. In kaltem, wenn auch starkem Alkohol, sind sie (mit Ausnahme des Ricinusöls, welches auch in andern Beziehungen sehr abweichende Verhältnisse zeigt) wenig oder gar nicht löslich; in grösserer Menge lösen sie sich in heissem Alkohol und zwar um so reichlicher, je wasserfreier derselbe ist; und auch in siedendem, aber ziemlich wässrigem, Alkohol sind sie fast ganz unlöslich. Das eigentliche Auflösungsmittel der fetten Substanzen ist der *Aether*, und zwar lösen sich einige schon in kaltem, andere nur in heissem Aether auf; auch lösen sie sich in den säurehaltigen Aetherarten (Naphten), so wie in Brenzessiggeist, Holzgeist, zumal in der Wärme, mehr oder weniger reichlich auf. Ueberhaupt gehen die fetten Substanzen, wie auch andere ausgezeichnet brennbare Substanzen, Harze, flüchtige Oele u. s. f., mit brennbaren Elementen und zusammengesetzten brennbaren Körpern im Allgemeinen Verbindungen ein; sie lösen Schwefel, Phosphor auf, lösen sich in Schwefelkohlenstoff auf, lassen sich mit flüchtigen Oelen zusammenmischen u. s. f.

Die fetten Substanzen haben noch die meiste Aehnlichkeit mit den Harzen, sofern sie, wie diese, im Wasser ganz unlöslich, ohne Zersetzung nicht verflüchtigbar, aber schmelzbar sind. Sie unterscheiden sich jedoch von den Harzen durch ihr fettiges Anfühlen, durch im Allgemeinen leichtere Schmelzbarkeit, wobei sie eine *weniger consistente* Flüssigkeit bilden, als die geschmolzenen Harze, so wie im Allgemeinen durch viel geringere Löslichkeit im Alkohol. Von den *sauren* Harzen unterscheiden sich die fetten Substanzen durch den Mangel an Reaction auf Pflanzenfarben ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösungen, so wie dadurch, dass sie sich mit Salzbasen nicht verbinden lassen, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Alle fette Substanzen, sie mögen aus dem Pflanzenreich oder Thierreich stammen, bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und *enthalten keinen Stickstoff*. — Nur das fette Ameisenöl soll nach Göbel über 19 proc. Stickstoff enthalten (?).

Die fetten Substanzen ertragen eine bedeutend hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen. Bei 300° — 320° fangen sie an zu kochen, es ist aber kein wahres Kochen, sofern nicht das unveränderte Fett, sondern gasförmige, bei der Zersetzung des Fetts sich erzeugende Producte die Erscheinungen des Kochens hervorbringen. Bei dieser Zersetzung bildet sich viel brennbares Gas, namentlich die beiden Kohlenwasserstoffgase, etwas kohlen-saures Gas, Wasser, Essigsäure, eine flüchtige fette Säure (Fettsäure, S. 1010.) und dieselben Säuren, welche bei der Saponification gebildet werden, nemlich Talgsäure, Oelsäure u. s. f., brenzliches Oel; zugleich geht mit allen diesen Producten, welche theils gasförmig übergehen, theils in der Vorlage als flüssige oder feste Körper sich verdichten, ein Theil unverändertes Fett über, und nur eine geringe Menge von Kohle bleibt in der Retorte zurück. Die Natur dieser Zer-

setzungsproducte ist übrigens je nach der Temperatur, bei welcher sie erzeugt werden, verschieden. Hält man die Verflüchtigung mechanisch auf die Weise auf, dass man das Fett mit einem porösen Körper, wie Thon, Ziegelmehl vermischt, so nimmt es, bevor es in zersetzter Gestalt verdampfen kann, eine höhere Temperatur an und wird dadurch vollständiger zersetzt; es bildet sich dann eine grosse Menge brenzliches Oel. Leitet man das Fett langsam durch eine mässig glühende, mit Thon, Ziegelstücken u. s. f. gefüllte Röhre, so zersetzt es sich blos in Gas (die beiden Kohlenwasserstoffgase, Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gas); man wendet daher manches Fett auf die Weise zur Beleuchtung an, dass man dasselbe zuvor in brennbares Gas zersetzt.

Die fetten Substanzen lassen sich an der Luft, sofern sie so wenig flüchtig sind, durch einen flammenden Körper nicht in Masse entzünden, ausser wenn man sie zuvor so stark erhitzt hat, dass sie brennbare Dämpfe entwickeln, oder, wie man sagt, kochen; sie brennen dann mit heller, weisser Flamme, die bei gehörigem Luftzutritt nicht russt. — Will man sich daher der fetten Substanzen als eines Materials zur Beleuchtung bedienen, so ist ein Docht erforderlich, um das Brennen zu unterhalten. Ist das Fett bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig, so saugt der Docht durch Haarröhrchenanziehung das Fett auf: wird er dann an seinem Ende bis zum Glühen erhitzt, so zersetzt sich das dort befindliche Fett in brennbare Gase, die mit Flamme brennen und den Docht, welchem immer neues Fett zugeführt wird, glühend erhalten. Ist das Fett bei gewöhnlicher Temperatur fest, so wird durch die beim Anzünden des Dochtes entwickelte Hitze Fett in seiner Nähe geschmolzen, aufgesogen u. s. f.

Die Einwirkung der Luft auf die fetten Substanzen ist von sehr verschiedener und merkwürdiger Art. Einige fette Oele trocknen, wenn sie der Luft in dünnen Lagen ausgesetzt werden, nachdem sie zuvor dunkler, dickflüssiger, und übelriechend — ranzig — geworden sind, zu einer durch-

sichtigen, harzartigen, jedoch nicht spröden Masse aus, und werden daher in der Oelmalerei und zu Oelfirnissen angewendet. Solche Oele nennt man *trocknende Oele*; es gehören dahin das Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Wallnussöl u. a. m. Andere fette Oele werden zwar unter den gleichen Umständen auch dicker, aber trocknen nicht, *sie werden viel leichter ranzig*, als die trocknenden Oele. Solche Oele nennt man *nicht trocknende, schmierige Oele*; es gehören dahin das Olivenöl, das Mandelöl, das Repsöl, das fette Senföl, das Bucheckernöl u. a. m. Die nicht trocknenden Oele unterscheiden sich von den trocknenden wesentlich auch dadurch, dass erstere, nicht aber letztere, bei der Behandlung mit salpetriger Säure fest werden und sich in ein eigenthümliches Fett (Elaidin) metamorphosiren.

Saussure, welcher die Wirkung der fetten Oele auf reines Sauerstoffgas in mit diesem Gas gefüllten, durch Quecksilber gesperrten Cylindergläsern untersuchte, erhielt folgende interessante Resultate. In den ersten Zeiten der Berührung des Oels mit dem Sauerstoffgas ist die Wirkung Null, indem gar kein Gas verschluckt wird; nach einiger Zeit fängt das Gas an verschluckt zu werden; die Menge des Gases, welches verschluckt wird, nimmt jedoch sehr lange Zeit äusserst langsam zu. Ungeachtet aber von der geringen Menge verschluckten Sauerstoffgases das Oel fast gar nicht verändert zu werden scheint, so erleidet es doch eine solche Veränderung, dass es befähigt wird, auf einmal, nach ungefähr 5 bis 7 Monaten, eine viel grössere Menge von Sauerstoffgas zu verschlucken. Bis zu dieser Zeit des Maximums hin ist das ganze Volumen des verschluckten Sauerstoffgases höchstens dem des Oels gleich. Die Zeit der Erscheinung des Maximums der Absorption ist von der äusseren Temperatur unabhängig, denn es tritt bei $+10^{\circ}$ eben so gut wie bei $+23^{\circ}$ ein. Während dieser lange daurenden Berührung der Oele mit dem Sauerstoffgas wird

wird kohlen-saures Gas gebildet und *Wasserstoffgas* aus dem Oel entwickelt: das Volumen des verschluckten Sauerstoffgases ist aber viel grösser als das Volumen des gebildeten kohlen-sauren Gases, es wird daher nur ein kleiner Theil des verschluckten Sauerstoffgases zur Bildung von kohlen-saurem Gas verwendet, und zwar ist die Menge des gebildeten kohlen-sauren Gases in Vergleichung mit der Menge des verschluckten Sauerstoffgases bei den trocknenden Oelen geringer als bei den nicht trocknenden. Die trocknenden Oele verschlucken ferner zur Zeit des Maximums der Absorption eine viel grössere Menge von Sauerstoffgas und erreichen den Zeitpunkt, bei welchem gar keine weitere Absorption mehr statt findet, viel früher als die nicht trocknenden Oele. Der Zustand des Maximums der Absorption dauert ungefähr eine Woche unverändert fort und nimmt dann allmählig ab. Die nicht trocknenden Oele sind nach beendigter Absorption fast farblos, weniger leicht fliessend und in hohem Grade ranzig. — Aus dieser Absorption von Sauerstoffgas, verbunden mit der sie begleitenden Entwicklung von Wasserstoffgas, dürften sich die *Selbstentzündungen* erklären lassen, die bisweilen sich einstellen, wenn mit fettem Oel schwach befeuchtete Leinwand, Baumwolle, Papier u. s. f. in Haufen hingelegt werden, so dass nur ein mässiger Luftzutritt, mithin keine bedeutende Erkältung durch die Luft, statt finden kann. — Das Ranzigwerden, dem besonders die nicht trocknenden Oele, so wie thierische fette Substanzen unterworfen sind, rührt von einer nicht hinlänglich untersuchten Säure her, die Aehnlichkeit hat mit den flüchtigen Säuren, welche sich bei der Verseifung gewisser fetter Substanzen bilden. Durch Kochen mit Bittererdehydrat (welches, als schwache Basis, das Oel selbst nicht verändert) und Wasser kann man diese Säure dem Oel entziehen.

Stärkere Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, zersetzen beim Erhitzen die fetten Substanzen zum Theil auf ähnliche Weise, wie die Salzbasen, sofern, wie bei der

Saponification, saures Fett — Talgsäure, Oelsäure u. s. f. — gebildet wird; Chevreul will sogar die Bildung von Glycerin (einer süßen, der geistigen Gährung unfähigen, nicht krystallisirbaren, syrupartigen Substanz) beobachtet haben. Uebrigens sind die Producte dieser Zersetzung, je nach der Stärke der Säure, der Temperatur u. s. f. verschieden.

Die bei weitem interessanteste Zersetzung der fetten Substanzen ist diejenige, welche sie erleiden, wenn sie mit einer starken Salzbasis und mit Wasser digerirt werden; die meisten fetten Substanzen zerfallen dabei in eine oder mehrere, fixe oder flüchtige, fette Säuren, welche sich mit der Salzbasis verbinden, und entweder in Glycerin oder in ein nicht saures Fett. Dieses nicht saure Fett, welches keine Verbindung mit Salzbasen eingeht, und überhaupt durch Kochen mit starken Salzbasen und Wasser keine Veränderung erleidet, ist daher ein Zersetzungsproduct fetter Substanzen und kommt mit den gewöhnlichen fetten Substanzen bloß in gewissen minder wesentlichen Beziehungen, wie fettes Anfühlen, Schmelzbarkeit, Unlöslichkeit im Wasser, Löslichkeit im Aether und Alkohol u. s. f. überein. — So verwandelt sich z. B. beim Kochen mit Kalihydrat und Wasser das Schweineschmalz in Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure und Glycerin; ein Bestandtheil des Wachses, das Cerin, in Margarinsäure und Cerain; das Wallrathfett in Talgsäure, Oelsäure und Aethyl, und weder das Cerain noch der Aethyl kommen gebildet in der Natur vor, sondern sind Zersetzungsproducte, ersteres von dem Cerin, letzterer von dem Wallrathfett; es sind fettähnliche Substanzen, die aber mit Kali weder eine Verbindung eingehen, noch davon zersetzt werden. — Es kommen übrigens auch einige Substanzen fertig gebildet in der Natur vor, welche die äusserlichen Merkmale der Fette besitzen, aber sich mit Salzbasen nicht verbinden und durch Kochen mit starken Salzbasen nicht verändert werden; hierher gehört das Amberfett, das Gallensteinfett und das Myricin (ein Bestandtheil des Wachses).

Den Process, durch welchen eine fette Substanz unter Einwirkung von einer Salzbasis und von Wasser in eine fette (fixe oder flüchtige) Säure und in Glycerin, oder in durch Basen nicht verändert werdendes Fett (Aethyl, Cerain) zersetzt wird, nennt man *Verseifung*, *Saponification*; diejenigen fetten Substanzen, welche einer solchen Zersetzung fähig sind, wie Schweineschmalz, Cerin, Wallrathfett u. s. f. werden daher *verseifbare Fette*, und diejenigen, welche einer solchen Zersetzung nicht fähig sind, sie mögen nun fertig gebildet in der Natur vorkommen, wie Amberfett, Gallensteinfett und Myricin, oder Zersetzungsproducte der Verseifung anderer fetter Substanzen seyn, wie Cerain, Aethyl, *nicht verseifbare Fette* genannt. Die nicht verseifbaren Fette sind daher von den verseifbaren durch eine grosse Kluft geschieden, sie ermangeln gerade des schönsten Charakters der fetten Substanzen, und man könnte sich veranlasst finden, sie ganz aus der Abtheilung der Fette zu verbannen. Es verdient bemerkt zu werden, dass die nicht verseifbaren fetten Substanzen theils ganz unzersetzt, theils nur einem sehr kleinen Theil nach zersetzt sich verflüchtigen lassen, was mit ihrer Unfähigkeit, in fette Säuren zersetzt zu werden, zusammenhängt, denn die verseifbaren Fette werden, wie schon bemerkt wurde, nicht blos bei dem Saponificationsprocess, sondern auch bei der trockenen Destillation in saure Fette zersetzt. In dieser Beziehung schliessen sich daher die nicht verseifbaren Fette mehr an die flüchtigen Oele, als an die verseifbaren Fette an.

Die Luft hat auf die Saponification nicht den geringsten Einfluss; diese geht eben so gut in vollen Gefässen, im luftleeren Raum, wie in offener Luft vor sich; auch bildet sich weder Kohlensäure noch Essigsäure. Die Producte der Saponification betragen aber 4 bis 5 proc. mehr, als das zur Saponification angewandte Fett, und selbst dann, wenn man sich die durch die Saponification gebildeten fetten Säure-

ren in hypothetisch wasserfreiem Zustand denkt, kommt noch ein Gewichtsüberschuss von ungefähr 1 proc. heraus. Schon hieraus lässt sich also schliessen, dass die Fette, indem sie sich saponificiren, die Elemente des Wassers aufnehmen: dieses hat aber Chevreul noch bestimmter dadurch bewiesen, dass er zeigte, dass der Kohlenstoffgehalt in dem unzersetzten Fett der gleiche ist wie in den Zersetzungsproducten des Fetts, dass aber letztere eine gewisse Menge von Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss, in welchem diese Elemente Wasser bilden, mehr enthalten, als das Fett, aus dessen Zersetzung sie hervorgingen. Der Saponificationsprocess ist also in dieser Beziehung dem Process analog, bei welchem aus Stärkmehl bei der Einwirkung von wässriger Schwefelsäure Zucker gebildet wird, und wo die Menge des Zuckers durch Aufnahme der Elemente des Wassers sich gegen die des Stärkmehls gleichfalls vermehrt zeigt; er ist ferner analog der Zersetzung eines sauerstoffsauren Aethers durch wässrige Alkalien, wobei der Aether durch Aufnahme von Wasser in Alkohol verwandelt wird, mithin die Zersetzungsproducte dem Gewicht nach ebenfalls mehr betragen als der zersetzte Körper. Diesem letzteren Zersetzungsprocess ist namentlich, wie wir später sehen werden, die bei der Saponification des Wallraths erfolgende Zersetzung entschieden analog.

Wir haben die fetten Säuren, das Glycerin und die nicht verseifbaren Fette (Aethyl, Cerain), welche bei der Saponification verseifbarer Fette, zum Theil auch bei der trockenen Destillation derselben und ihrer Behandlung mit Säuren zum Vorschein kommen, als *Zersetzungsproducte* der fetten Substanzen betrachtet. Diese Ansicht ist auch die natürlichste, sofern es nicht gelingt, die sauren Fette, das Glycerin, Aethyl oder Cerain wieder zu dem Fett zu verbinden, aus welchem diese Substanzen bei der Saponification hervorgegangen sind. Allerdings könnte aber auch die

Ansicht aufgestellt werden, dass die verseifbaren Fette die Substanzen *fertig gebildet* enthalten, welche bei der Saponification zum Vorschein kommen, dass z. B. ein Fett, welches bei der Saponification Talgsäure, Oelsäure und Glycerin liefert, als eine Verbindung dieser Körper im wasserfreien Zustand gedacht, zu betrachten sey, welche theils bei der Saponification durch die Affinität der starken Salzbasis zu den sauren Fetten, theils durch andere Einwirkungen zersetzt werde, wobei zugleich die hypothetisch wasserfreien fetten Säuren, so wie das hypothetisch wasserfreie Glycerin u. s. f., bei ihrem Freiwerden aus der Verbindung, in welcher sie das Fett bilden, mit den Elementen des Wassers sich verbinden und dadurch den erwähnten Gewichtsüberschuss hervorbringen würden, ungefähr wie man den Oxaläther als eine Verbindung von hypothetisch wasserfreier Oxalsäure und Aether, oder den Rohrzucker als eine Verbindung von Kohlensäure und Aether betrachten kann, als Verbindungen, deren erstere durch wässrige Alkalien in wasserhaltige Oxalsäure und Alkohol, letztere bei der Gährung in Kohlensäure und Alkohol, unter Aufnahme von den Elementen des Wassers, zerfällt. Die That- sache, dass die sauren Fette nicht blos bei der Einwirkung der Salzbasen auf fette Substanzen, sondern auch bei der Einwirkung von stärkeren Säuren, so wie bei der trockenen Destillation der fetten Substanzen zum Vorschein kommen, ist dieser letzteren Ansicht günstig.

Nur *stärkere* Salzbasen vermögen bei Gegenwart von Wasser die fetten Substanzen zu saponificiren; schwächere wirken entweder gar nicht oder nur sehr langsam. Voran stehen die fixen Alkalien, welche sämmtlich die fetten Substanzen, zumal unter Mitwirkung einer höheren Temperatur, leicht verseifen; am stärksten wirken Kali- und Natron- Hydrat. Aber selbst das Hydrat der Bittererde saponificirt die fetten Substanzen, wenn es mit denselben, bei Gegen-

wart von Wasser, lange Zeit gekocht wird; gebrannte (wasserfreie) Bittererde jedoch ist ganz ohne Wirkung. Mit concentrirtem wässerigem Ammoniak geschüttelt, bilden die fetten Oele ein dickliches, salbenartiges Gemisch — *linimentum volatile* —, in welchem das Oel längere Zeit unverändert bleibt und sich sowohl beim Verdunsten des Ammoniaks an der Luft, als durch Sättigung desselben mit Säuren unverändert ausscheidet; bleibt jedoch dieses Gemisch in verschlossenen Gefäßen mehrere Monate stehen, so wird das Oel ebenfalls saponificirt. Die Hydrate der Erden vermögen, als sehr schwache Salzbasen, die fetten Substanzen nicht zu saponificiren, und unter den schweren Metalloxyden äussert diese Wirkung nur das den Alkalien so ähnliche Bleioxyd, so wie das Zinkoxyd, vielleicht auch das Eisen- und Mangan-Oxydul. Kohlensaure eigentliche Alkalien (Kali, Natron, selbst Ammoniak) wirken zwar, selbst als doppelt-kohlensaure Salze (sofern diese beim Kochen sich zersetzen), saponificirend, aber sehr schwach und langsam; ihre Wirkung beruht darauf, dass sich die Hälfte des Salzes in doppeltkohlensaures Alkali verwandelt, während die andere Hälfte als kaustisches Alkali Seife bildet. Auch borsaures Natron und Kali wirken auf ähnliche Weise, indem sich doppeltborsaures Alkali bildet, saponificirend.

Die fetten Substanzen finden sich sowohl im Pflanzenreich als im Thierreich und zwar in beiden theils als flüssiges Fett (Oel), theils als festes Fett (Talg, Wachs); im Thierreich kommen sie auch häufig als Gemeng von festem und flüssigem Fett (Schmalz) vor; als Oel findet sich das Fett häufiger im Pflanzenreich, als Talg häufiger im Thierreich. In den Samen der Pflanzen finden sich die fetten Oele am häufigsten, und zwar vorzüglich in den Samenhüllen, selten in dem Perispermium (Mohn) und in dem den Samen umgebenden Fleisch (Olive), höchst selten in der Wurzel (*Cyperus esculentus*); als Wachs im Pollen, in

manchem Satzmehl, als Ueberzug der Blätter, der Früchte und des Stammes. Im Thierreich findet sich das Fett vorzüglich im Zellgewebe und in besondern Höhlen des Körpers eingeschlossen; als Wachs in den Bienenzellen.

Die Pflanzenfette werden gewöhnlich durch Auspressen der sie enthaltenden Pflanzentheile dargestellt. Presst man die zerquetschten Samen bei *gewöhnlicher* Temperatur aus, so erhält man zwar weniger, aber ein sehr reines Oel, ohne widrigen Beigeschmack, welches desswegen als Nahrungsmittel verwendet wird. Um eine grössere Ausbeute an Oel zu erhalten, röstet man den zerquetschten Samen, oder setzt die gröblich gepulverten Samen den Dämpfen des siedenden Wassers aus und presst sie dann zwischen erwärmten Platten aus; dadurch, dass durch die Wärme die kleberartige Materie, welche mit dem Oel eine Art Emulsion bildet, gerinnt, der Schleim eintrocknet und das Oel selbst flüssiger wird, wird das Ausfliessen des Oels begünstigt; dagegen brennt es theils an, theils löst es in der höheren Temperatur leicht Stoffe auf, die sich nachher zersetzen, und bekommt daher entweder einen widrigen Beigeschmack oder ist dem Verderben leichter unterworfen. In einigen Fällen scheidet man das Oel durch Kochen der Pflanzensubstanz mit Wasser aus, oder häuft man, wie bei den Oliven, die Pflanzensubstanz auf, damit sie sich erhitzt und gähre, worauf das Oel durch Auspressen vollständiger gewonnen wird.

Die im Thierreich sich findenden Fette werden, sofern sie im Zellgewebe vorkommen, auf die Weise erhalten, dass man das Fett mit dem Zellgewebe zerschneidet, die Masse in heissem Wasser schmilzt, das auf der Oberfläche des Wassers erstarrte Fett noch einmal in ganz gelinder Wärme (im Wasserbade) schmilzt, um es vom Wasser zu befreien, hierauf abseiht, um eine gewisse Menge von Zellgewebe zu entfernen.

Ueberhaupt aber lassen sich die fetten Substanzen durch kochenden Alkohol oder Aether aus organischen Stoffen, in denen sie enthalten sind, ausziehen; beim Erkalten und noch mehr beim Abdampfen dieser Lösungen scheiden sich die Fette aus.

Man ist in Hinsicht der Mittel, die verschiedenen verseifbaren fetten Substanzen, welche häufig mit einander gemengt in der Natur vorkommen, von einander zu trennen, sehr beschränkt; sie beruhen auf der Verschiedenheit der Schmelzbarkeit und der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol und Aether u. s. f. Wenn zwei fette Substanzen in Absicht auf Schmelzbarkeit, Löslichkeit in Alkohol und Aether vollkommen mit einander übereinkommen, so wird man sie dennoch als wesentlich von einander verschieden betrachten, wenn sie bei ihrer Verseifung verschiedene Producte, oder dieselben Producte, aber in verschiedenen quantitativen Verhältnissen liefern. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass solche Fette, welche bei ihrer Verseifung eine grosse Anzahl verschiedenartiger Producte liefern, Gemenge verschiedener Fette sind, die man nur nicht zu isoliren vermag; denn gerade diejenigen fetten Substanzen, welche man Ursache hat als einfache (nicht aus verschiedenen fetten Substanzen gemengte) organische Verbindungen zu betrachten, liefern bei der Verseifung ein, oder höchstens zwei saure Fette, und entweder Glycerin oder Aethyl, oder eine andere analoge Substanz.

Wir betrachten nun die einzelnen fetten Substanzen in dem isolirten Zustand, in welchem man sie aus den in der Natur vorkommenden Fetten bis jetzt darzustellen vermochte, und zwar zuerst die verseifbaren Fette, dann die nicht verseifbaren Fette und das Glycerin, hierauf die durch die Verseifung gebildeten sauren, fixen und flüchtigen Fette, dann die Verbindungen dieser fetten Säuren mit Salzbasen, die Seifen, und endlich eine merkwürdige Metamorphose, welche meh-

rere fette Substanzen unter dem Einfluss gewisser Säuren, namentlich der salpetrigen Säure, erleiden.

A. Verseifbare Fette.

1) *Verseifbare Fette, welche bei der Verseifung Glycerin und fixere fette Säuren liefern.*

Stearin.

Synon. Talgfett, reiner Talg; Braconnot's Suif absolu.

Das Stearin macht $\frac{1}{5}$ des Hammeltalgs aus, findet sich auch, obgleich in geringerer Menge, im Schweineschmalz, in dem Ochsentalg und wahrscheinlich in den meisten andern Fetten thierischen Ursprungs, jedoch nicht in der Butter. Dagegen enthält die (vegetabilische) Muscatbutter Stearin oder doch eine dem Stearin sehr ähnliche Materie. — 1. Man presst Hammeltalg bei $+16^{\circ}$ zwischen Fliesspapier stark aus, schmilzt ihn mit rectificirtem Terpenthinöl zusammen, presst die erkaltete Masse wieder zwischen Fliesspapier aus und hält sie eine Zeitlang geschmolzen, um das übrige Terpenthinöl zu verjagen. Braconnot. — Nach Le Canu erhält man auf diese Weise nur dann reines Stearin, wenn man den Talg mehrmals mit Terpenthinöl behandelt, und noch besser ist es, die Materie zuletzt in siedendem Aether zu lösen und daraus krystallisiren zu lassen. — 2. Man vermischt geschmolzenen Hammeltalg nach und nach unter starkem Umschütteln mit gleichen Theilen Aether, presst die nach dem Erkalten Fettconsistenz besitzende Masse zwischen Leinwand stark aus, und lässt sie aus siedendem Aether, in welchem man sie löst, so oft herauskrystallisiren, bis sie bei $+62^{\circ}$ schmilzt. Le Canu. — Der Hammeltalg besteht hauptsächlich aus einem flüssigen (Oelfett) und zwei festen Fetten. Kalter Aether, so wie Terpenthinöl lösen das flüssige und das eine der festen Fette; mit Zurücklassung des andern festen Fetts (Stearins), auf.

Eigenschaften. Das Stearin erscheint in der Form von

kleinen, weissen, perlmutterartigen, wie Wallrathfett oder Talgsäure glänzenden Blättchen. Schmilzt bei 62° und stellt nach dem Schmelzen eine Masse ohne krystallinische Textur dar, die halbdurchsichtig wie Wachs aber viel leichter brüchig ist, denn sie lässt sich zu Pulver reiben. Die Temperatur des geschmolzenen Stearins sinkt zuerst um einige Grade und steigt dann beim Erstarren wieder bis auf ungefähr 54° ; 97-procentiger Alkohol löst das Stearin nur in der Wärme merklich auf, lässt es aber in der Kälte fast gänzlich in Gestalt weisser Flocken wieder fallen. Siedender Aether löst es in sehr grosser Menge auf, lässt es aber beim Erkalten fast ganz wieder fallen, so dass er bei $+15^{\circ}$ nur noch $\frac{1}{225}$ seines Gewichts gelöst hält. Bei der trocknen Destillation zersetzt sich das Stearin und liefert eine bei 55° schmelzende Säure (Stearinsäure). Bei der Saponification zersetzt es sich in Stearinsäure und Glycerin; ausser Stearinsäure bildet sich keine andere Säure.

Thier-Margarin.

So nennt Le Canu ein zweites, festes, in fetten Substanzen thierischen Ursprungs, wie Hammeltalg, Schmalz und ähnlichen Körpern vorkommendes Fett, welches bei der Saponification, wie das Stearin, in Stearinsäure und Glycerin sich zersetzt, aber sich von dem Stearin durch leichtere Schmelzbarkeit, so wie durch Leichtlöslichkeit in kaltem Aether unterscheidet. — Man erhält das Thier-Margarin durch folgende Methoden. 1. Man behandelt Hammeltalg auf die beim Stearin angeführte Weise mit Aether, welcher das Thier-Margarin nebst dem flüssigen Fett (Oelfett), mit Zurücklassung des Stearins, löst. Man lässt die ätherische Flüssigkeit freiwillig an der Luft verdampfen, sammelt, nachdem sich ein Theil der darin gelösten fetten Materie (welche noch Stearin enthalten könnte) abgesetzt hat, die später erscheinenden Flocken auf Leinwand, presst sie stark

aus und erhitzt sie anhaltend im Wasserbade. 2. Man dampft die ätherische Flüssigkeit vollständig ein, presst den Rückstand wiederholt zwischen Fliesspapier und kocht ihn mit starkem Alkohol aus, der beim Erkalten das Thier-Margarin grösstentheils fallen lässt. 3. Man behandelt den genannten Rückstand mit Terpenthinöl und presst von Neuem aus. — Würde man denselben *wiederholt* mit Terpenthinöl schmelzen und auspressen, so würde sich das Thier-Margarin ganz lösen, während durch ein einmaliges Behandeln mit Terpenthinöl hauptsächlich nur das Oelfett gelöst und entfernt wird. — Löst man das bei n^o. 3. erhaltene Thier-Margarin in kaltem Aether auf, und lässt nur einen Theil des Fetts sich ausscheiden, so ist dieser um so gewisser frei von Oelfett.

Eigenschaften des Thier-Margarins. Schmilzt schon bei + 48°, während das Stearin erst bei + 62° schmilzt. Löst sich im Aether in weit grösserer Menge als Stearin. 1 Th. Thier-Margarin bildet mit 5 Th. Aether bei + 18° und mit 10 Th. Aether bei + 16° eine vollkommene Auflösung. Durch Aetzkali wird das Thier-Margarin in Glycerin und in eine saure Masse zersetzt, die fast gänzlich aus einer bei + 66° schmelzenden fetten Säure (Stearinsäure) besteht.

Da sowohl Stearin als Thier-Margarin bei der Verseifung in Stearinsäure und Glycerin sich zersetzen, so wäre es möglich, dass das Thier-Margarin dieselbe Zusammensetzung hätte, wie das Stearin, d. h. demselben isomer wäre. Dieser Gegenstand ist jedoch noch nicht hinreichend untersucht.

Pflanzen-Margarin.

So kann man nach Le Canu ein festes Fett nennen, welches in mehreren vegetabilischen fetten Oelen, namentlich in dem Olivenöl vorkommt und dem Thier-Margarin zwar sehr analog ist, sich jedoch von demselben dadurch unterscheidet, dass es schon bei + 28° schmilzt und bei der Saponification in eine bei + 59° schmelzbare fette Säure verwandelt wird, deren Schmelzpunkt sich durch Um-

krystallisiren nicht merklich heben lässt, während das Thier-Margarin erst bei $+48^{\circ}$ schmilzt und bei der Verseifung eine bei $+66^{\circ}$ schmelzende fette Säure liefert.

Chevreul nannte die fette Substanz, welche sich, wenn man Hammeltalg in kochendem absolutem Alkohol löst, beim Erkalten ausscheidet, und welche auf dieselbe Weise so lange behandelt wird, bis sie bei $+43^{\circ}$ schmilzt, *Stearin*. Le Canu zeigte aber, dass sich das Stearin Chevreul's durch kalten Aether in sein Stearin und in Thier-Margarin zerlegen lässt. Chevreul's Stearin schmilzt bei $+43^{\circ}$ (nach Le Canu bei $+49^{\circ}$), während das reine Stearin erst bei $+62^{\circ}$ schmilzt. — Unter *Margarinfett* versteht Chevreul etwas Anderes als Le Canu, welchem letzteren wir gefolgt sind. Der Unterschied zwischen Margarin- und Stearin-Fett beruht nach Chevreul nicht sowohl auf einer Verschiedenheit dieser fetten Substanzen an sich, als vielmehr auf einer Verschiedenheit, die sich erst in den Verseifungsproducten ausspricht. *Margarinfett* nennt nemlich Chevreul ein festes Fett, welches bei der Verseifung (neben etwas Oelsäure, die vielleicht ausserwesentlich ist und von beigemengtem Oelfett abstammen kann) hauptsächlich Margarinsäure, d. h. eine schon bei 60° schmelzende fette Säure, und Glycerin liefert; *Stearinfett* aber ein solches Fett, welches bei der Verseifung in Stearinsäure, d. h. eine bei $+75^{\circ}$ schmelzende Säure und in Glycerin (und etwas Oelsäure) zerfällt. — Wir werden übrigens später sehen, dass die Stearinsäure und Margarinsäure, abgesehen von ihrer etwas verschiedenen Schmelzbarkeit, ganz mit einander übereinzukommen scheinen; und da überdiss Le Canu und Bussy auf keinerlei Weise eine Stearinsäure darstellen konnten, die bei einer höheren Temperatur als 66° schmolz, so erscheint der Unterschied zwischen Stearinsäure und Margarinsäure, auch was die Schmelzbarkeit betrifft, ganz unbedeutend, und es dürfte daher kein genügender Grund vorhanden seyn, ein Margarinfett in dem Sinn von Chevreul vom Stearinfett zu unterscheiden.

Oelfett.

*Synon. Oléine (Chevreul); Huile absolue (Braconnot);
schmieriges (nicht trocknendes) fettes Oel.*

Mit dem Namen *Oelfett* pflegt man die fetten Substanzen zu belegen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig sind, bei der Saponification in Glycerin und sehr viele Oelsäure (wenig oder gar keine Margarinsäure oder Stearinsäure, die vielleicht blos von beigemengtem Thier- oder Pflanzen-Margarin oder Stearin abstammen) sich zersetzen und an der Luft trocknen. Das *Oelfett* findet sich in fetten Substanzen thierischen und vegetabilischen Ursprungs und kann sowohl aus festen als aus flüssigen Fetten erhalten werden. — 1. Man erkältet ein schmieriges Pflanzenöl bis -5° oder noch stärker, wobei das Pflanzen-Margarin erstarrt, und presst das Oel aus, welches bei einer noch niedrigeren Temperatur oft noch mehr festes Fett ausscheidet. — 2. Man löst ein weiches oder festes thierisches Fett (Schmalz, Talg) in kochendem absolutem Alkohol auf; beim Erkalten fällt fast alles Stearin und Margarin nieder, und nur wenig bleibt, nebst allem *Oelfett*, gelöst. Die Auflösung wird mit Wasser destillirt, um etwa beigemengte riechende und färbende Materien zu entfernen, und das zurückbleibende Oel durch Kälte von noch beigemengtem Stearin und Margarin befreit.

Da das aus thierischen Fetten gewonnene *Oelfett* mit dem *Oelfett* der schmierigen vegetabilischen Oele darin übereinkommt, dass beide an der Luft nicht trocknen, sondern nur dicklicher werden, da ferner beide bei der Saponification ähnliche Producte liefern u. s. f., so bezeichnet man sie mit dem gemeinschaftlichen Namen *Oelfett*, ungeachtet es wohl kein einziges aus einem Fett thierischen oder vegetabilischen Ursprungs dargestelltes *Oelfett* gibt, das mit irgend einem, aus einer andern solchen fetten Substanz ge-

wonnenen Oelfett in jeder Beziehung identisch wäre. In Absicht auf Schmelzbarkeit finden zum Theil bedeutende Verschiedenheiten zwischen dem aus verschiedenen in der Natur vorkommenden Fetten dargestellten Oelfett statt. Das aus Pflanzenölen dargestellte Oelfett erstarrt im Allgemeinen erst bei einer weit niedrigeren Temperatur, d. h. es ist bedeutend schmelzbarer, als das aus thierischen Fetten dargestellte, gerade wie auch das Pflanzen-Margarin schmelzbarer ist als das Thier-Margarin; man könnte sich daher ebenfalls für berechtigt halten, ein Pflanzenölfett und ein Thierölfett zu unterscheiden. Aber auch abgesehen von dem Ursprung aus dem Pflanzen- und Thierreich, verhalten sich sogar die einzelnen aus dem Pflanzenreich und die einzelnen aus dem Thierreich dargestellten Oelfette ziemlich verschieden in Absicht auf Schmelzbarkeit: so erstarrt das Oelfett des Mandelöls und Repsöls in der stärksten Kälte nicht; das Oelfett des Baumöls zwischen -4° und -10° , das Oelfett des Menschenschmalzes erst unter -4° , das des Schweineschmalzes dagegen schon bei $+7^{\circ}$ bis $+9^{\circ}$. Auch in Absicht auf Löslichkeit in Alkohol, Essigäther u. s. f., so wie in Absicht auf spec. Gewicht finden, jedoch in letzterer Beziehung nur unbedeutende, Verschiedenheiten statt. Selbst in Hinsicht auf die Producte der Verseifung zeigen sich die verschiedenen Oelfette verschieden, nicht bloß insofern, als einig Oelfett Oelsäure und Margarinsäure, anderes Oelsäure und Stearinsäure liefert und man eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Margarinsäure und Stearinsäure annehmen will, sondern auch insofern, als die relative Menge des durch Verseifung verschiedener Oelfette gebildeten Glycerins eine verschiedene ist, indem nach Chevreul 100 Th. Oelfett aus Schweineschmalz ungefähr 75 Oelsäure, 19 Stearinsäure und mehr als 9 Th. Glycerin, 100 Th. Oelfett aus Menschenschmalz 95 Oelsäure und Margarinsäure und 9.8 Glycerin, 100 Th.

Oelfett aus Ochsentalg 92.6 Oelsäure und Stearinsäure und 7.4 Glycerin, und 100 Th. Oelfett aus Hammeltalg, Jaguar- und Gänse-Schmalz 89 Oelsäure und Stearinsäure und 11 Glycerin liefern. Nach Braconnot bildet sogar das reine Oelfett aus Pflanzenölen gar keine Stearinsäure, sondern blos Oelsäure und Glycerin.

Alle diese Verschiedenheiten sind jedoch von keiner grossen Bedeutung, und da man findet, dass das Oelfett überwiegend mehr Oelsäure als Stearin- oder Margarinsäure bildet, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das reine Oelfett bei der Verseifung blos in Oelsäure und Glycerin zerfallen würde und dass die bei der Verseifung der meisten Oelfette beobachtete Bildung von Margarin- oder Stearinsäure blos von noch beigemengtem Stearin- oder Margarinfett abstammt; es ist dieses um so wahrscheinlicher, als in der That das reine Stearinfett nach Le Canu blos Stearinsäure und Glycerin, aber keine Oelsäure bei der Verseifung liefert.

Die Verschiedenheiten der trocknenden fetten Oele und der nicht trocknenden sind aber, wie schon angeführt wurde, so gross, dass man genöthigt ist, einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden vorauszusetzen, und daher ein *Trockenfett* von dem Oelfett zu unterscheiden, ungeachtet die trocknenden Oele die Eigenschaft des Flüssigseyns in einem noch ausgezeichneteren Grad besitzen, als selbst das reinste Oelfett, indem z. B. Leinöl bei -20° noch nicht erstarrt. Die Natur der trocknenden Oele ist übrigens noch nicht genau genug untersucht; man weiss blos, dass sie neben dem Oel gewöhnlich etwas festes Fett, Schleim, kleberartige, so wie färbende und riechende Materie enthalten, und dass sie bei der *Saponification* die *schmierigsten Seifen* liefern. Dieser letztere Umstand macht es wahrscheinlich, dass die durch Saponification der trocknenden Oele gebildete Säure von der Oelsäure verschieden ist;

übrigens bildet nach Braconnot auch das *reine* Oelfett der nicht trocknenden Oele nur eine weiche Seife.

2) *Verseifbare Fette, welche bei der Verseifung Glycerin und flüchtige fette Säuren liefern.*

Sofern bei der Verseifung das reine Stearinfett nach Le Canu blos Stearinsäure, das reine Oelfett nach Braconnot blos Oelsäure liefert, ist es überhaupt wahrscheinlich, dass einer jeden einzelnen fetten Säure, welche bei der Verseifung gebildet wird, ein eigenthümliches Fett entspricht; man nimmt aus diesem Grunde auch an, dass einer jeden flüchtigen Säure, welche sich bei der Verseifung einer fetten Substanz bildet, ein eigenthümliches Fett entspreche. Die fetten Substanzen, welche flüchtige Säuren bilden, sind alle, wie das Oelfett, bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig, und wenn schon eine vollständige Trennung des Oelfettes von festem Fett (Stearin, Margarin) mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so lässt sich voraussehen, dass eine Trennung des Oelfettes von den bei der Verseifung flüchtige Säuren bildenden Fetten, bei den überhaupt beschränkten Trennungs-Mitteln, eine Unmöglichkeit seyn werde. Man nimmt daher in der Ansicht, nach welcher die durch die Saponification erhaltenen Körper als Zersetzungsproducte der fetten Substanzen betrachtet werden, an, dass z. B. das Delphinöl, welches bei der Verseifung, neben Glycerin, Delphinsäure und Oelsäure liefert, ein Gemeng von Oelfett und einem *reinen* Delphinfett sey, welches bei der Verseifung *blos* Delphinsäure neben Glycerin liefern würde, und dass ebenso das Butterfett, welches bei der Verseifung, neben Glycerin, Buttersäure, Capron- und Caprinsäure und etwas Margarinsäure liefert, ein Gemeng von *reinem* Butterfett, *reinem* Capronfett, *reinem* Caprinfett und etwas Margarinfett sey, und dass alle diese *reinen* Fette, wenn es möglich wäre, sie zu isoliren, bei der Ver-

seifung, neben Glycerin, *blos* die entsprechenden Säuren erzeugen würden; dass ebenso das Oelfett des Bock- und Hammel-Talges, welches bei der Verseifung Hircinsäure, Oelsäure und Glycerin erzeugt, ein Gemeng von *reinem* Hircinfett und Oelfett sey. Diese Annahme gründet sich jedoch *blos* auf die schon erwähnte Analogie und ist nicht als erwiesen zu betrachten.

3) *Verseifbare Fette, welche bei der Verseifung anstatt des Glycerins ein nicht verseifbares Fett und (fixere) fette Säuren bilden.*

C e r i n.

Macht den Hauptbestandtheil des Bienenwachses und der übrigen im Pflanzenreich vorkommenden Wachsarten aus.

Man zieht gebleichtes Bienenwachs mit kochendem Alkohol aus und filtrirt, wo sich beim Erkalten der grösste Theil des gelösten Cerins (durch wenig Myricin — dem andern Bestandtheil des Wachses — verunreinigt) ausscheidet.

Eigenschaften. Weiss, von 0.969 spec. Gew., schmilzt bei 62°, löst sich in 16 kochendem absolutem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten grösstentheils ausscheidet, in 42 kaltem und in weniger heissem reinem Aether, auch leicht in heissem Terpenhinöl. Wird durch kochendes Kali in Margarinsäure und in *Cerain* zersetzt. Liefert auch bei der trockenen Destillation Margarinsäure, etwas unzersetztes Cerin, Gase, Essigsäure u. s. f.

Wallrathfett (Cétine).

Hauptbestandtheil des Wallraths. Man zerreibt 1 Th. Wallrath mit 1 Th. Alkohol von 0.816 bei 20°, filtrirt nach 24 Stunden den mit Oelfett beladenen Alkohol ab, kocht den Rückstand mit Alkohol, filtrirt den Alkohol aber erst nach dem Erkalten ab, und wiederholt dieses so lange, als beim Abdampfen des Alkohols noch Oelfett zurückbleibt;

der Rückstand auf dem Filter ist reines Wallrathfett. — Der siedende Alkohol löst sowohl Wallrathfett als Oelfett auf; ersteres scheidet sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus, während letzteres gelöst bleibt.

Eigenschaften. Krystallisirt aus der Auflösung in heissem Alkohol in zarten, weissen, perglänzenden Blättchen, schmilzt bei 49° und erstarrt zu einer strahligen Masse. Verdampft bei abgehaltener Luft nahe bei 360° unzersetzt. Geruchlos. Löst sich in 6.33 Th. kochendem absolutem Alkohol, in 33 Th. kochendem Alkohol von 0.834, und schießt daraus beim Erkalten grösstentheils wieder an. Ist auch in Aether, flüchtigen und fetten Oelen u. s. f. löslich. Verbrennt mit heller Flamme gleich Wachs. Verseift sich mit Kali weit langsamer als Stearinfett und liefert dabei Margarinsäure, Oelsäure und *Aethal*. Bei der trockenen Destillation des Wallrathfetts geht viel unzersetztes Fett über, es bildet sich Margarinsäure, Oelsäure, brenzliches Oel, Essigsäure, eine campherartige Materie, Gase u. s. f.

B. Nicht verseifbare Fette.

1) *Nicht verseifbare Fette, die nicht fertig gebildet in der Natur vorkommen, sondern bei der Verseifung verseifbarer Fette entstehen.*

Aethal.

Der Name *Aethal* ist von *Chevreul* aus den Anfangssyllben von Aether und Alkohol gebildet worden, weil man dieses Fett, gerade wie den Aether und Alkohol, als aus ölbildendem Gas und Wasser zusammengesetzt betrachten kann.

Der *Aethal* bildet sich bei der Verseifung des Wallrathfettes. Man digerirt 1 Th. Wallrathfett mehrere Tage lang zwischen $+ 50^{\circ}$ und 90° mit einer Lauge, die aus 1 Th. Kalihydrat und 2 Th. Wasser bereitet ist. Die erhaltene Seife wird durch Weinsäure zersetzt, die abgeschiedene Fettmasse (*Margarinsäure*, *Oelsäure*, *Aethal*) mit Baryt-

wasser digerirt, das Gemisch von margarinsaurem und ölsaurem Baryt und von Aethyl durch kochendes Wasser von überschüssigem Baryt befreit, und die vollkommen getrocknete Masse mit kaltem absolutem Alkohol oder Aether übergossen, welche den Aethyl mit Zurücklassung der Barytseife lösen. Beim Abdampfen des Alkohols oder Aethers bleibt der Aethyl zurück.

Eigenschaften. Festes, durchscheinendes, krystallinisches, geschmack- und geruchloses Fett, welches über 48° schmilzt und bei 48° erstarrt. Schiesst aus der Lösung in heissem Alkohol in Blättchen an. Verdampft sehr leicht und ohne Zersetzung, so dass schon beim Kochen des Wallrathfettes mit Kalilauge eine grosse Menge Aethyl sich verflüchtigt; lässt sich aus einer Retorte völlig unzersetzt überdestilliren. — Er lässt sich daher durch vorsichtige Destillation von fremden Einnengungen — Margarinsäure, Oelsäure, unzersetztem Wallrathfett — befreien. — Brennt, an der Luft entzündet, wie Wachs. Löst sich in Alkohol von 0.812 bei 54° nach allen Verhältnissen und krystallisirt beim Erkalten zum Theil heraus. Reiner Aethyl geht mit Kali keine Verbindung ein, dagegen verbindet sich Aethyl, welcher ein wenig Margarinsäure und Oelsäure hält, mit Kali. —

Es ist oben S. 1378. angeführt worden, dass man nach den Untersuchungen von Dumas und Péligot den Aethyl als eine dem Alkohol und Holzgeist analoge Substanz, nemlich als eine Verbindung von 1 At. $C^{32}H^{32}$ mit 2 At. Wasser H^2O^2 zu betrachten habe. Diese Ansicht wird durch folgende Thatsachen begründet.

1) Wird Aethyl mit glasiger oder wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 260° siedet und über Kalium destillirt werden kann. Dieses Oel, *Ceten*, ist Einfach-Kohlenwasserstoff, sein Atom muss aber durch $C^{32}H^{32}$ bezeichnet werden, sofern man den Aethyl mit dem Alkohol vergleicht.

Der Aethal enthält nemlich das Ceten und Wasser in einem solchen Verhältniss, dass der Wasserstoff des Cetens 16-mal so viel beträgt als der Wasserstoff des Wassers; ist daher der Aethal eine Verbindung von 1 At. Ceten und 2 At. Wasser, wie der Alkohol eine Verbindung von 1 At. Aetherin ($= C^4H^4$) mit 2 At. Wasser ist, so muss 1 At. Ceten durch $C^{32}H^{32}$ bezeichnet werden.

2) Destillirt man ein Gemisch von Aethal und Phosphorchlorid, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, die bei 320° siedet und mit grünumsäumter Flamme brennt. Dieses Oel ist eine dem leichten Salzäther vollkommen analoge Verbindung, es besteht nemlich aus einem Atom Ceten $= C^{32}H^{32}$ und 1 At. Salzsäure $= ClH$. — Wenn man den leichten Salzäther $= C^4H^4 + ClH$ als eine Verbindung von vier Atomen Aetherin mit 1 At. Salzsäure betrachten, d. h. 1 At. Aetherin, und ebenso 1 At. Ceten, $= CH$ setzen wollte, so würde der entsprechende Aether des Cetens eine Verbindung von 32 Atomen Ceten mit 1 At. Salzsäure seyn.

3) Durch Behandeln von Aethal mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine der Weinschwefelsäure (Aetherschwefelsäure) entsprechende Cetenschwefelsäure, welche in Masse gesteht. Hierbei entledigt sich nemlich das Bihydrat des Cetens (Aethal) des einen seiner Wasseratome und verwandelt sich dadurch in einen dem Aether (Aether des Alkohols) analogen Cetenäther, welcher mit 2 At. wasserfreier Schwefelsäure die Cetenschwefelsäure bildet. Die Existenz eines dem Aether entsprechenden Cetenäthers ist somit nachgewiesen, wenn dieser letztere auch nicht sollte in isolirtem Zustand dargestellt werden können.

4) Der Wallrath (Cetine) selbst lässt sich als eine bestimmte Verbindung betrachten, bestehend aus 1 At. Oelsäure, 1 At. Margarinsäure, 3 At. Ceten und 3 At. Wasser }
 3 At. Cetenhydrat }
 oder also bestehend aus 1 At. Oelsäure, 1 At. Margarin-

säure und 3 At. eines dem Schwefeläther entsprechenden Cetenäthers. Bei der Verseifung des Wallraths verwandelt sich dieser Cetenäther, durch Aufnahme von einem weiteren Wasseratom, auf ähnliche Weise in Aethyl, wie sich z. B. der im Essigäther enthaltene Aether, bei der Behandlung desselben mit Kali, durch Aufnahme von 1 At. Wasser in Alkohol verwandelt.

Cerain.

Bildet sich bei der Verseifung des Cerins. Man verseift Cerin durch Kochen mit wässrigem Kali, zieht aus der Seifenmasse das margarinsaure Kali durch kalten Alkohol aus, befreit das ungelöste Cerain durch salzsäurehaltiges Wasser von anhängendem Kali, wäscht es aus und trocknet im Wasserbade.

Harte, spröde Materie, über 70° schmelzend. Nicht löslich in kaltem, wenig löslich in heissem Alkohol, leichter löslich in Aether und Terpenthinöl. Verflüchtigt sich in der Hitze grösstentheils unzersetzt. Wird durch Alkalien nicht verändert.

Das Cerain verhält sich dem Myricin so ähnlich, dass man vermuthen könnte, es sey nichts Anderes als Myricin, welches das Cerin verunreinigt habe, und nach der Verseifung, durch welche das Cerin in Säure verwandelt wird, habe abgeschieden werden können. Das Cerain unterscheidet sich jedoch von dem Myricin dadurch, dass seine Lösung in heissem Alkohol beim Erkalten gallertartig wird, während das Myricin aus einer solchen Lösung in einzelnen Flocken sich ausscheidet. Ueberdiss würde dann bei der Verseifung des Cerins nichts Anderes als Margarinsäure (nebst etwas Oelsäure) gebildet werden, was gegen alle Analogie wäre, sofern alle andern Fette ausser einer Säure entweder Glycerin oder ein nicht saures Fett bei der Verseifung liefern.

2) Nicht verseifbare Fette, welche fertig gebildet in der Natur vorkommen.

Myricin.

Ist ein Bestandtheil des Wachses. Man kocht Bienenwachs so lange mit Alkohol aus, bis der Rückstand — Myricin — sich nicht mehr merkbar löst.

Die Eigenschaften des Myricins kommen, die schon angegebene Verschiedenheit ausgenommen, fast ganz mit denen des Ceraius überein.

Amberfett.

Macht den Hauptbestandtheil der grauen Ambra aus, einer Substanz, die man in wärmeren Gegenden theils auf dem Meere schwimmend, theils an die Küsten ausgeworfen antrifft, und von welcher man, da man sie auch im Darmkanal des *Physeter macrocephalus* gefunden hat, vermuthet, dass sie ein den Gallensteinen analoges krankhaftes Product dieser Thiere sey. — Man löst die Ambra in kochendem Alkohol von 0.833 auf; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Fetts aus und beim Verdampfen der Lösung erhält man noch mehr, welches durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren zu reinigen ist.

Das Amberfett krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in weissen, zarten, zu Warzen vereinigten Nadeln, schmilzt bei 30° bis 37°, und erstarrt zu einer gelblichen, durchsichtigen, harzähnlichen Masse. Geschmacklos, von angenehmem Geruch, der aber durch längeres Schmelzen verschwindet. Verflüchtigt sich in der Hitze in weissen Dämpfen fast ganz unzersetzt. Löst sich reichlich in absolutem Alkohol, und die in der Hitze bereitete Lösung soll nach John beim Erkalten sich nicht trüben; die Auflösung in erhitztem wässerigem Alkohol liefert aber, wie schon angeführt wurde, beim Erkalten viele Krystalle. Ae-

ther, besonders erhitzter, löst das Fett noch leichter auf, auch ist es in flüchtigen und fetten Oelen löslich. Durch Kochen mit wässerigen Alkalien wird es nicht saponificirt, verwandelt sich aber durch Kochen mit Salpetersäure in eine gelbe, krystallisirbare, im Wasser und Aether wenig lösliche, im Alkohol leicht lösliche Säure, die *Amberfettsäure*.

Gallenfett.

Syn. Gallensteinfett, Cholesterine.

Macht den Hauptbestandtheil der meisten Gallensteine aus, findet sich in der Galle des Menschen und anderer Säugthiere und in einer Menge krankhafter Bildungsproducte.

Man löst die gepulverten, mit Wasser ausgekochten Gallensteine in siedendem Alkohol: beim Erkalten der siedend filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das meiste Fett heraus, welches mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet wird.

Eigenschaften. Schiesst aus seiner Lösung in Alkohol oder Aether in weissen, perglänzenden, zart anzufühlenden Blättchen an. Leichter als Wasser. Schmilzt bei 137° und erstarrt zu einer krystallinisch-blättrigen, durchscheinenden, pulverisirbaren Masse. Destillirt in Gefässen, in welchen kein Luftwechsel statt findet, in höherer Temperatur grösstentheils unverändert über und sublimirt sich zum Theil in zarten Blättern; findet Luftwechsel statt, so bildet sich brenzliches Oel, welches mit dem unzersetzt überdestillirenden Gallenfett in Verbindung tritt. Verbrennt, an der Luft entflammt, wie Wachs. Löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in kochendem Alkohol; in siedendem absolutem Alkohol ist es nach allen Verhältnissen löslich. Löst sich sehr leicht in Aether, in erhitztem mehr als in kaltem, ebenfalls sehr leicht in erhitztem Holzgeist, auch in fetten Oelen; wenig in Terpenthinöl. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure eine krystallisirbare, gefärbte, stickstoff-

haltige Säure — *Gallenfettsäure* —, wird aber durch anhaltendes Kochen mit wässrigem Kali nicht verändert.

Glycerin.

Syn. Süßes Princip von Scheele, Oelzucker.

Das Glycerin bildet sich bei der Verseifung aller verseifbaren Fette, mit Ausnahme des Wallrathfetts und des Cerins, von welchen das erstere, anstatt Glycerin, Aethyl, das letztere Cerain liefert. Scheele entdeckte das Glycerin in der bei der Bereitung des Bleipflasters erhaltenen wässerigen Flüssigkeit. Die Darstellung des Glycerins durch Verseifung eines Fetts mittelst Bleioxyd ist desswegen die einfachste, weil sich die gebildete Bleiseife vermöge ihrer Unlöslichkeit von selbst von der Lösung des Glycerins in Wasser trennt. Chevreul empfiehlt, das Wasser, welches man zusetzen muss (denn ohne Wasser findet gar keine Verseifung statt), und welches das Glycerin, so wie es sich bildet, aufnimmt, öfters abzugießen, damit das Glycerin nicht während der ganzen Zeit der Pflasterbildung der Hitze ausgesetzt bleibe. Die wässerige Lösung des Glycerins wird durch Schwefelwasserstoff von etwas Blei befreit und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft. — Will man aus einem durch Kali verseiften Fett das Glycerin abscheiden, so sättigt man die von der ausgeschiedenen Seife übrig bleibende alkalische Mutterlauge mit Schwefelsäure, entfernt einen etwaigen Ueberschuss der Säure durch kohlen-sauren Baryt, und behandelt die filtrirte und bis zur Syrupconsistenz abgedampfte Flüssigkeit mit Alkohol, welcher das Glycerin mit Zurücklassung von schwefelsaurem Kali löst.

Eigenschaften. Gelblicher, nach Behandlung mit Thierkohle farbloser, geruchloser, nicht krystallisirender, sehr süß schmeckender, Lacomus nicht röthender Syrup, der sich durch Abdampfen bei 100° auf ein spec. Gew. von 1.252 bei + 17° bringen lässt, hierauf unter die Luftpumpe mit

Schwefelsäure gebracht, noch 6 proc. Wasser verliert, und dann ein spec. Gew. von 1.27 bei $+ 10^{\circ}$ zeigt. Zerfließt an der Luft, lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, ist mit kochendem Wasser ein wenig überdestillirbar und destillirt sogar für sich bei einer der Glühhitze nahen Temperatur theilweise unzersetzt über, brennt, an der Luft erhitzt, mit blauer Flamme. Wird durch Salpetersäure nur langsam und schwierig zersetzt und liefert Oxalsäure. Das Glycerin geht mit Alkalien Verbindungen ein und löst im Kochen Bleioxyd auf. Ist der geistigen Gährung nicht fähig. Enthält den Wasserstoff und Sauerstoff nicht, wie die gährungsfähigen Zuckerarten, in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältniss, sondern einen Ueberschuss von Wasserstoff. Nimmt man (vergl. S. 1451.) an, dass die fetten Substanzen, welche bei der Saponification Glycerin u. s. f. liefern, aus Glycerin und der fetten Säure *bestehen*, so ist das in diesen Substanzen als fertig gebildet anzunehmende Glycerin $C^3H^3O^2$; so aber, wie das Glycerin erhalten wird, ist es $C^3H^3O^2 + HO$, d. h. es enthält 1 Atom Wasser.

Säuren, welche bei der Verseifung fetter Substanzen gebildet werden.

Die wichtigsten von diesen sind die Stearinsäure, die Margarinsäure (wenn man diese von der Stearinsäure unterscheiden will) und die Oelsäure, sofern diese fixeren Säuren bei der Verseifung der *meisten* fetten Substanzen gebildet werden.

a) *Fixere Säuren.*

Stearinsäure (Talgsäure). Sie bildet sich bei der Verseifung des Stearins und des Thiermargarins, die dabei blos in Stearinsäure und Glycerin zu zerfallen scheinen. Man stellt sie aus Hammeltalg oder Schweineschmalz dar. Die etwas umständliche Methode von Chevreul besteht we-

sentlich in Folgendem. Eine Kaliseife aus Hammeltalg wird in 6 Th. warmen Wassers gelöst, der Lösung 40 — 45 Th. kalten Wassers zugemischt, und das Ganze bei $+12^{\circ}$ bis 15° stehen gelassen. Es setzt sich eine perlmutterartige Materie — ein Gemeng von doppelt-stearinsauerm und margarinsauerm Kali — ab, welche man auf ein Filter nimmt. Die durchgegangene Flüssigkeit enthält daher jetzt freies Kali, weil die Stearin- und Margarinsäure nur in Verbindung mit der *Hälfte* der Kalimenge sich ausgeschieden haben, mit welcher sie in der Seife verbunden waren. Man dampft die Flüssigkeit ab, sättigt das freie Kali mit Weinsäure, verdünnt mit Wasser, worauf von Neuem ein ähnlicher Niederschlag entsteht. Dieses wird so oft wiederholt, bis die verdünnte Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr bildet. Die Niederschläge bestehen aus viel doppelt-stearinsauerm und wenig doppelt-margarinsauerm und ölsaurem Kali. Die Trennung dieser Salze gründet sich auf die Löslichkeit derselben in *siedendem* Alkohol von 0.82, und die sehr geringe Löslichkeit des doppelt-stearinsaueren Kalis in *kaltem* Alkohol; löst man sie daher in siedendem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten fast blos doppelt-stearinsaures Kali aus, während doppelt-margarinsaures und doppelt-ölsaures Kali gelöst bleiben. Das doppelt-stearinsaure Kali ist nach Chevreul rein, wenn sich aus demselben eine Säure abscheiden lässt, die bei $+70^{\circ}$ schmilzt; dann erhitzt man das doppelt-stearinsaure Kali mit Wasser und Salzsäure, wäscht die erstarrte Stearinsäure mit Wasser aus und seiht sie in der Wärme durch Fliesspapier. — Viel einfacher ist die Methode von Braconnot, welcher übrigens zwischen Stearinsäure und Margarinsäure keinen Unterschied macht. Er zersetzt gewöhnliche Seife durch erwärmte wässerige Salzsäure, kocht die abgeschiedene Stearin- und Oel-Säure mit Wasser aus, schmilzt die Säuren für sich zur Verjagung des Wassers, löst sie in gleich viel

siedendem Alkohol, filtrirt, und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidende Stearinsäure durch Auspressen und nochmaliges Auflösen in Alkohol von der Oelsäure. — Auch durch Behandeln von Hammel- oder Rindertalg mit Vitriolöl oder Salpetersäure lässt sich nach Braconnot Stearinsäure erhalten.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Nadeln und Blättchen. Ihr Schmelzpunkt wird verschieden angegeben. Nach Chevreul soll sie sogar erst bei $+75^{\circ}$ schmelzen, aber bei 70° wieder gestehen; nach Andern schmilzt sie bei 61° bis 67° . Gesteht nach dem Schmelzen zu einer aus glänzenden, weissen Nadeln bestehenden, pulverisirbaren und fettig anzufühlenden Masse. Die krystallisirte Säure enthält 3.4 proc. chemisch gebundenes Wasser, welches sie beim Erhitzen mit Bleioxyd fahren lässt. Sie ist im Wasser nicht löslich, aber in 40 Th. kaltem, und in siedendem wasserfreiem Alkohol in jedem Verhältniss, desgleichen in $8\frac{1}{3}$ kaltem und in jeder Menge siedendem Aether löslich. Sie lässt sich im luftleeren Raume ohne bemerkbare Zersetzung destilliren. Röthet in der Hitze Lämustinctur, auch in der Kälte, wenn sie in starkem Alkohol gelöst ist; Wasser, welches die Säure niederschlägt, stellt die blaue Farbe wieder her. Die Stearinsäure verbindet sich mit Vitriolöl. Durch kalte Salpetersäure wird sie nicht verändert, erzeugt aber damit in der Hitze, neben einer der Oelsäure ähnlichen Flüssigkeit, eine eigenthümliche, krystallisirbare Säure, die übrigens auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die verschiedensten verseifbaren und nicht verseifbaren, sauren und nicht sauren Fette gebildet zu werden scheint. Bei der trockenen Destillation geht sie grösstentheils unzersetzt über; es bildet sich braunes brenzliches Oel, Gase, Spuren von Essigsäure, Fettsäure u. s. f. An der Luft erhitzt brennt sie wie Wachs.

Die wasserhaltige Stearinsäure besteht aus 1 Atom wasserfreier (für sich nicht darstellbarer) Säure und 1 At. Wasser. Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure kann nach Chevreul durch $C^{35}H^{34}O^{2\frac{1}{2}}$ ausgedrückt werden.

Die im Wasser löslichen Salze der Stearinsäure werden durch unmittelbare Verbindung der Säure mit der Basis, die unlöslichen durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt. In kalten, wässerigen kohlensauren Alkalien löst sich die Stearinsäure auf, ohne dass Kohlensäure entwickelt wird, sofern sich doppelkohlensaures Alkali bildet; beim Kochen wird Kohlensäure ausgetrieben. Einfach-stearinsaures Kali und Natron wird erhalten, wenn man 1 Th. Stearinsäure mit einer Lösung von 1 Th. Kali- oder Natron-Hydrat in 20 Th. Wasser digerirt, das beim Erkalten der Flüssigkeit in Körnern sich ausscheidende Salz durch Auspressen von der alkalischen Mutterlauge befreit und in 15 — 21 Th. kochendem Alkohol von 0.821 löst; beim Erkalten scheidet sich das Salz in weissen, glänzenden, weich anzufühlenden und schwach alkalisch schmeckenden Krystallschuppen aus. Diese einfach-sauren Salze lassen sich nur in (nicht zu vielem) heissem Wasser lösen, weil kaltes sie in doppelt-saures Salz zersetzt. Das doppelstearinsäure Kali, welches beim Vermischen einer Lösung von 1 Th. einfach-stearinsäurem Kali in 20 Th. kochendem Wasser mit 1000 Th. kaltem Wasser in weissen, perlgänzenden, zart anzufühlenden Blättchen sich ausscheidet, ist die *matière nacrée* von Chevreul, und wird selbst wieder durch Kochen mit grösseren Wassermengen in *dreifach-* und *vierfach-stearinsaures Kali* zersetzt. — Mit Kalk, Baryt, Strontian, Bleioxyd u. s. f. bildet die Stearinsäure im Wasser unlösliche Salze.

Die Stearinsäure ist die Säure, welche den Seifen und Pflastern Härte ertheilt.

Margarinsäure.

Es wurde schon angeführt, dass die Margarinsäure wahrscheinlich nichts Anderes als Stearinsäure ist, deren Schmelzpunkt durch eine fremde Materie heruntergedrückt ist. Ueberdiss konnten Bussy und Le Canu nie eine Stearinsäure darstellen, welche bei einer höheren Temperatur als $+66^{\circ}$ schmolz. Nach Chevreul sollte das Menschen- und Wallrathfett Margarinsäure und Oelsäure, keine Stearinsäure bei der Verseifung liefern. Auch das Pflanzenmargarin liefert bei der Verseifung eine bei $+59^{\circ}$ schmelzende Säure, d. h. Margarinsäure.

Die Merkmale, wodurch sich die Margarinsäure von der Stearinsäure nach Chevreul unterscheiden soll, beschränken sich auf folgende:

1) Die Margarinsäure schmilzt schon bei 60° , die Stearinsäure bei 70° oder 75° .

2) Die Margarinsäure schießt beim Erstarren in weicheren, weniger glänzenden, durcheinander gewachsenen Nadeln an.

3) Die Margarinsäure enthält etwas mehr Sauerstoff und etwas weniger Wasserstoff als die Stearinsäure. Die (für sich nicht darstellbare) wasserfreie Margarinsäure ist $C^{55}H^{120}O^3$, die krystallisirte Margarinsäure $C^{55}H^{120}O^3 + H$.

Oelsäure.

Syn. Acide oléique.

Findet sich, wie auch die Stearinsäure, in der Galle des Menschen, Ochsen u. s. f. und bildet sich bei der Saponification der meisten Fette, jedoch nicht bei der des reinen Stearins. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Saponification des reinen Oelfetts bloß Oelsäure, und keine Stearinsäure sich bilden würde. Auch bildet sich Oelsäure bei der trockenen Destillation fetter Substanzen, so wie bei deren Behandlung mit Salpetersäure und Vitriolöl.

Die Darstellung der Oelsäure nach Chevreul's Verfahren ist etwas umständlich. Wenn sich bei der Behandlung der Kaliseife (die man zu diesem Zwecke aus Talg, oder

besser aus Schmalz oder Baumöl u. s. f., weil diese reicher an Oelfett sind, darstellt), nach der bei der Stearinsäure angeführten Weise, kein doppelt-stearinsaures und margarinsaures Kali mehr abscheidet, sondern das, was sich absetzen sollte, schleimig und nicht perlmutterglänzend ist, so dampft man die Auflösung ab, versetzt die Flüssigkeit mit etwas überschüssiger Salzsäure oder Weinsäure, nimmt die als Oel sich erhebende Oelsäure ab, und wäscht sie durch Schütteln mit heissem Wasser. Um sie von der noch beigemischten Margarinsäure zu befreien, setzt man sie ganz allmählig einer niedrigeren Temperatur aus, und filtrirt die Oelsäure von der jedesmal erstarrten Margarinsäure ab. Zuletzt erkältet man bis auf 0° . Würde dieses aber auf einmal geschehen, so würde leicht das Ganze erstarren und die Oelsäure nicht wohl von der Margarinsäure getrennt werden können. — Eine einfachere Methode besteht darin, dass man gut getrocknete Kaliseife mit kaltem, wasserfreiem Alkohol behandelt, der das ölsäure Kali mit Zurücklassung des margarinsauren u. s. f. löst. Man dampft die filtrirte Flüssigkeit ab, und behandelt den Rückstand von Neuem mit der geringsten zur Auflösung erforderlichen Menge kalten wasserfreien Alkohols, vermischt die von dem margarinsauren Salz abgossene Flüssigkeit mit Wasser und zersetzt durch Kochen mit Weinsäure oder Salzsäure.

Eigenschaften der Oelsäure. Farbloses, oder von beigemischtem Farbstoff gelbliches Oel von 0.898 spec. Gew. bei $+19^{\circ}$. Erstarrt bei einigen Graden unter 0° zu einer weissen, aus Nadeln bestehenden Masse. Riecht und schmeckt schwach ranzig. Röthet stark Lacmus, ungeachtet sie im Wasser unlöslich ist. Verdampft im luftleeren Raum ohne Zersetzung. In lufthaltenden Gefässen destillirt, geht ein grosser Theil unzersetzt über, ein anderer Theil zersetzt sich, es bildet sich brenzliches Oel, Essigsäure, kohlen-saures und

Kohlenwasserstoffgas. Löst sich in Alkohol von 0.822 nach allen Verhältnissen, und lässt sich daraus durch Wasser niederschlagen und von dem gelben Farbstoff befreien; auch löst sie sich sehr leicht in Aether, so wie in flüchtigen und fetten Oelen. Mit Stearin- und Margarin-Säure lässt sich die Oelsäure nach allen Verhältnissen mischen: kalter Alkohol entzieht solchen Gemischen viel Oelsäure nebst wenig Stearin- und Margarin-Säure; bei 60° löst der Alkohol das ganze Gemische auf u. s. f. In kaltem Vitriolöl löst sie sich unzersetzt auf. Sie zersetzt in der Hitze die kohlen-sauren Alkalien und bildet mit Salzbasen *weiche*, oft sogar ölige, oder zu einem Oel schmelzbare Seifen, die leichter im Alkohol als im Wasser löslich sind.

A n h a n g.

Das *Ricinusöl* (*Crotonöl*, *flüssiges Palmöl*), durch Auspressen der Samen von *Ricinus communis* oder, durch Auskochen der zerquetschten Samen mit Wasser erhalten, ist besonders dadurch merkwürdig, dass es sowohl bei der Verseifung als bei der Destillation mehrere den bisher angeführten, bei der Verseifung fetter Substanzen sich bildenden Säuren zwar ähnliche, aber doch von denselben verschiedene Säuren bildet. Ueberhaupt zeigt dieses Fett von denen anderer Fette sehr abweichende Eigenschaften.

Eigenschaften des Ricinusöls. Hellgelb oder farblos, dickflüssig, von 0.9575 specif. Gew. bei + 25°. Dehnt sich in der Wärme viel stärker aus, als andere Fette, und hat nach Saussure bei + 94° ein spec. Gew. von 0.9081, das des Wassers bei + 15° = 1 gesetzt. Kocht bei 265°. Geruchlos. Schmeckt milde, ölig, entwickelt aber einen kratzenden Nachgeschmack. Erstarrt bei - 18° zu einer durchsichtigen gelben Masse. Es gehört zu den trocknenden Oelen, wird an der Luft dickflüssiger und trocknet zuletzt aus, ohne trübe zu werden. *Lässt sich mit wasserfreiem Alkohol* (auch mit Aether) *nach allen Verhält-*

nissen mischen, und unterscheidet sich dadurch von den übrigen fetten Oelen.

Bei der Verseifung liefert das Ricinusöl Glycerin und drei eigenthümliche Säuren, nemlich *Ricinstearinsäure* (*Margaritinsäure*), *Ricinsäure* und *Ricinölsäure* (*Elaidinsäure*).

Bei der Destillation des Ricinusöls geht anfangs vorzüglich ein flüchtigeres, später ein fixeres Oel über, hierauf entwickelt sich viel brennbares Gas; der Rückstand verdickt sich, ohne sich zu färben, und bläht sich plötzlich zu einer schwammigen, elastischen Masse auf. Das *Destillat* besteht aus Wasser, brenzlichem Oel, Essigsäure, *Ricinsäure* und *Ricinölsäure*. Der *schwammige Rückstand* liefert durch Kochen mit wässerigem Kali eine Seife, aus welcher Salzsäure eine eigenthümliche, übrigens der Oelsäure sehr ähnliche, dickflüssige, im Wasser nicht lösliche, und in schwachem Alkohol weniger als die Oelsäure lösliche Säure ausscheidet, welche sich aber von der *Ricinölsäure* durch die Unlöslichkeit ihres Bittererdesalzes in Alkohol wesentlich unterscheidet.

Ricinstearinsäure, Ricinsäure und Ricinölsäure.

Die bei der Digestion von 4 Ricinusöl mit 1 Kalihydrat und 1 Wasser erhaltene Seife wird durch Zusatz von Kochsalz ausgeschieden und durch Salzsäure zersetzt. Aus dem öligen Gemisch krystallisirt die (kaum 0.2 proc. betragende) *Ricinstearinsäure* bei $+15^{\circ}$, hierauf bei $+10^{\circ}$ bis 12° die *Ricinsäure* heraus, und die *Ricinölsäure* lässt sich durch Auspressen des erkälteten Oelgemisches erhalten. — Aus dem Destillat des Ricinusöls erhält man *Ricinsäure* und *Ricinölsäure*, indem man dasselbe, um das brenzliche Oel zu verflüchtigen und die Essigsäure zu entfernen, mit Wasser auskocht, den nicht im Wasser löslichen, aus *Ricinsäure* und *Ricinölsäure* bestehenden Theil bis auf 0° erkältet und dann zwischen Fliesspapier auspresst: die feste Substanz ist *Ricinsäure*, die flüssige, vom Fliesspapier eingesogene, *Ricinölsäure*, welche man durch Alkohol ausziehen kann.

Ricinstearinsäure (*Margaritinsäure*). Perlgänzende, zart anzufühlende Blättchen, geruch- und geschmacklos, unlöslich im Wasser; röthet, in Alkohol gelöst, Lacmus. *Schmilzt erst über*

über 130°, geht bei der Destillation zum Theil unzersetzt, jedoch mit brenzlichem Oel gemischt, über. Löst sich schwieriger im Alkohol als Margarinsäure. Ricinstearinsäure Bittererde ist nicht im Alkohol löslich.

Ricinsäure. Weiss, perlglänzend. *Schmilzt schon bei +22°*, beim Erkalten krystallinisch gesehend. Verflüchtigt sich in einer Retorte *schon bei mässiger Hitze und fast ohne Zersetzung*. Erregt nach wenigen Augenblicken einen stark und anhaltend *scharfen Geschmack*. Im Wasser nicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich; die Lösungen röthen stark Lacmus. Ricinsäure Bittererde löst sich nicht merklich in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol; die Lösung in Alkohol bläut geröthetes Lacmuspapier; ricinsäures Bleioxyd bläut ebenfalls rothes Lacmuspapier und ist sehr leicht in Alkohol löslich; alle diese Verhältnisse sind für die Ricinsäure charakteristisch und dienen zu ihrer Unterscheidung von der Oel- und Stearinsäure. Uebrigens nähert sich die Ricinsäure dadurch, dass sie sich bei mässiger Hitze fast unzersetzt verflüchtigen lässt, den bei der Saponification sich bildenden flüchtigen Säuren.

Ricinölsäure (Elaidssäure). Gelbes Oel, einige Grade unter 0 krystallinisch gesehend; riecht schwach nach brenzlichem Oel, schmeckt scharf. Lässt sich mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischen. Der Oelsäure sehr ähnlich, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, dass sich das ricinölsäure Bittererde- und Blei-Salz sehr leicht im Alkohol löst.

Alle diese drei Säuren enthalten chemisch gebundenes Wasser, welches sie bei ihrer Verbindung mit Bleioxyd abgeben.

b) *Flüchtige Säuren.*

Flüchtige Säuren, welche sich bei der Verseifung der Butter erzeugen.

Bei der Verseifung der Butter werden nicht weniger als 3 flüchtige Säuren gebildet, welche Chevreul *Buttersäure, Capronsäure* und *Caprinsäure* genannt hat. Ich habe bereits (S. 1462.) die Ansicht angeführt, nach welcher jeder einzelnen Säure ein besonderes Fett entspricht, wel-

ches bei seiner Verseifung bloß diese Säure neben Glycerin liefern würde. Bis jetzt ist es aber nicht gelungen, diese Fette von einander zu isoliren, und Alles beschränkt sich darauf, ein von fremden Beimengungen und von Oel- und Margarinfett möglichst freies Butterfett darzustellen. Ein solches Butterfett ist das *Butyrin* von Chevreul, aber es ist nach jener Ansicht nicht bloß ein Gemeng von hypothetisch reinem Butterfett, Capronfett und Caprinfett, sondern enthält noch viel Oelfett und selbst noch Margarinfett, sofern es bei seiner Verseifung, ausser den drei flüchtigen Säuren, viel Oelsäure nebst etwas Margarinsäure liefert.

Chevreul befreit die Butter von der Buttermilch durch Schmelzen bei 60° in einem hohen Gefässe, Abgiessen des oberen durchsichtigen Theils, Filtriren desselben in der Wärme, Schütteln mit Wasser von 40° , nochmaliges Abgiessen und Filtriren. Hierauf läßt er das Fett einige Tage bei $+19^{\circ}$ stehen, drückt die ausgeschiedenen Margarinfettkörner gegen die Wandungen des Gefässes und filtrirt den so ausgepressten öligen Theil, behandelt ihn bei $+19^{\circ}$ mit gleichviel Alkohol von 0.796, der fast bloß Butterfett, mit Zurücklassung von viel Oelfett, das nur wenig Butterfett zurückhält, löst. Der Alkohol wird abdestillirt, das Fett mit kohlenaurer Bittererde und Wasser digerirt, um die durch eine zersetzende Einwirkung des Alkohols auf Butyrin entstandene Buttersäure zu sättigen, die, buttersaure Bittererde enthaltend, wässrige Flüssigkeit abgegossen, hierauf das Butterfett mittelst Alkohol aus der kohlenaurigen Bittererde ausgezogen, und der Alkohol abgedampft. —

Das so dargestellte Butterfett ist ein farbloses oder durch eine fremde Substanz gelbgefärbtes Oel, von 0.908 spec. Gew. bei 19° , welches ungefähr bei 0° gesteht, den Geruch der erwärmten Butter besitzt und Lacmus nicht röthet. Es erzeugt aber schon beim blossen Kochen mit Alkohol Buttersäure, so wie durch längeres Stehen an war-

mer Luft. Mit gleichviel Vitriolöl bis 100° erhitzt und dann sich selbst überlassen zersetzt sich das Butterfett, es wird Buttersäure, Capron- und Caprinsäure, Oelsäure, Glycerin und schweflige Säure gebildet. Mit Kali verseift, liefert es viel Buttersäure, weniger Capron- und Caprinsäure, viel Oelsäure, wenig Margarinsäure und Glycerin. In Wasser ist es unlöslich, aber in kochendem Alkohol von 0.822 in allen Verhältnissen löslich. — Handelt es sich übrigens blos von der Darstellung der drei genannten flüchtigen Säuren, so bedarf es einer umständlichen Reinigung des Butterfetts nicht.

Man verseift Butter oder den von Margarin-Fett befreiten flüssigen Theil derselben durch Kalihydrat, zersetzt die Seife durch Weinsäure, filtrirt die fetten Säuren ab, und setzt so viel Weinsäure zu, dass sich saures weinsaures Kali (Weinstein) niederschlägt. Die fetten Säuren werden mit Wasser (um die flüchtigen Säuren zu lösen) wiederholt ausgewaschen und dieses Waschwasser zum Auswaschen des Weinsteins gebraucht. So erhält man die drei flüchtigen Säuren in Wasser gelöst. Sämmtliche wässerige Flüssigkeiten werden nun destillirt, und wenn eine Probe der abdestillirten Flüssigkeit nach dem Abdampfen auf einem Platinblech einen Rückstand lässt, wenn also bei der Destillation ein Theil der Flüssigkeit mechanisch übergerissen wurde, von Neuem destillirt. Das Destillat wird jetzt mit Barythydrat gesättigt und bei gelinder Wärme zur Trockenheit abgedampft. Der Rückstand ist buttersaurer, capronsaurer und caprinsaurer Baryt; das schwerlöslichste dieser Salze ist der caprinsaurer Baryt, das leichtlöslichste der buttersaure Baryt; 1 Th. des caprinsaurer Salzes löst sich bei 20° in 200 Th. Wasser, 1 Th. des buttersauren bei 10° in 2.77 Th. Wasser; 1 Th. capronsaurer Baryt löst sich bei 20° in 12.5 Th. Wasser. Chevreul trennt diese Salze auf eine äusserst mühsame Art durch Krystallisation, indem er das Gemeng zu wiederholtenmalen immer nur mit so viel Wasser behan-

delt, als erfordert würde, um die ganze Masse zu lösen, wenn sie bloß aus dem leichtlöslichsten Salz, dem buttersauren Baryt, bestünde, jede Lösung für sich krystallisiren lässt, und die ersten Anschüsse von den späteren absondert. Am leichtesten gelingt die Darstellung eines reinen caprinsauren Baryts, sofern dieses Salz das schwerlöslichste ist; aber äusserst schwierig ist es, reinen caprinsauren und buttersauren Baryt zu erhalten. — Nach Berzelius wird die Trennung dieser Säuren dadurch sehr erleichtert, dass man zuerst alle drei Säuren aus dem gemengten Barytsalz ausscheidet, und sie, da ihre Löslichkeit im Wasser sehr verschieden ist, möglichst genau von einander trennt, hierauf erst die einzelnen Säuren mit Baryt sättigt, worauf dann die verschiedenen Barytsalze viel leichter von einander getrennt werden können. Man zersetzt das gemengte Barytsalz mit concentrirter Phosphorsäure: der grösste Theil der Säuren wird in Form eines Oels abgeschieden, welches man abgiessen kann. Hierauf schüttelt man die Flüssigkeit wiederholt mit Aether, um die noch übrigen Antheile der Säuren auszuziehen, lässt den Aether an der Luft verdampfen oder destillirt denselben im Wasserbade ab, vermischt die in Form eines Oels abgossenen Säuren nebst den mittelst Aether erhaltenen mit gleichviel Wasser, schüttelt um, scheidet die klar gewordene Flüssigkeit ab und wiederholt dieses einmal oder mehreremale. Die erste Lösung enthält fast nur Buttersäure, die beiden folgenden enthalten ausser Buttersäure etwas Caprinsäure, und der übrige ungelöste Theil ist ein Gemeng von Caprinsäure mit Caprinsäure. Die Buttersäure nemlich lässt sich mit Wasser nach allen Verhältnissen mischen; 1 Th. Caprinsäure löst sich bei $+ 7^{\circ}$ in 96 Th. Wasser, 1 Th. Caprinsäure erfordert bei $+ 21^{\circ}$ fast 1000 Th. Wasser zur Lösung. Durch Sättigung der Säuren mit Barythydrat lassen sich jetzt die einzelnen Salze weit leichter und vollständiger von einander trennen.

Buttersäure. Macht den riechenden Bestandtheil der Butter aus, findet sich auch bisweilen im Harn, ferner in der Hautausdünstung von gewissen Stellen des Körpers, besonders in der Nähe der Genitalien und an den Füßen, auch im Magensaft. Die Buttersäure bildet sich nicht blos bei der Saponification des Butterfettes, sondern schon bei der Zersetzung, welche Butterfett an warmer Luft und beim Kochen seiner Lösung in Alkohol erleidet. Man erhält sie aus dem buttersauren Baryt nach Berzelius auf die Weise, dass man das Salz durch Phosphorsäure zersetzt, die Flüssigkeit wiederholt mit Aether schüttelt, welcher die Buttersäure aufnimmt, den Aether bei gelinder Wärme im Wasserbade abdestillirt, hierauf die Buttersäure bei gelinder Wärme im Sandbade umdestillirt, wobei ein brauner Rückstand von zersetzter Buttersäure bleibt. Man mengt hierauf die wässrige Säure mit gleich viel geschmolzenem Chlorcalcium und destillirt sie nach einigen Stunden darüber ab.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, von der Dicke der flüchtigen Oele, von 0.9675 spec. Gew. bei + 25°. Erstarrt noch nicht bei - 9°. Verdampft an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand, macht auf Papier einen allmählig verschwindenden Fettflecken, siedet erst über 100° und verflüchtigt sich unzersetzt. Riecht durchdringend sauer und nach ranziger Butter, schmeckt beissend sauer, hintennach süsslich wie Salpeteräther, und erzeugt einen weissen Flecken auf der Zunge. Röthet stark Lacomus. *Lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen*; ein Gemische von 2 Th. Buttersäure mit 1 Th. Wasser hat ein spec. Gew. von 1.00287, es findet mithin Verdichtung statt. Concentrirte Säuren, besonders Phosphorsäure scheiden aus der Lösung der Buttersäure in Wasser einen grossen Theil der Säure aus. — Hierauf gründet sich die Methode von Chevreul, die Buttersäure zu iso-

iren. Er zersetzt 1 Th. trocknen buttersauren Baryt durch 1.32 Th. Phosphorsäure von 1.12 spec. Gew., scheidet hierauf den grösseren Theil der Buttersäure, welche sich anfangs ausgeschieden hatte, nachher aber wieder ganz in der Flüssigkeit sich löste, durch 0.12 Th. Phosphorsäure von 1.66 spec. Gew. ab. — Auch in wasserfreiem Alkohol löst sich die Buttersäure nach allen Verhältnissen; die Auflösung bekommt einen, mit der Zeit zunehmenden, salpeterätherähnlichen Geruch. Ebenso ist sie in Aether und fetten Oelen nach allen Verhältnissen löslich. Frisches Schweineschmalz, mit Buttersäure vermischt, nimmt den Geruch und Geschmack der Butter an, verliert denselben aber bald wieder durch Verdampfen der Säure. Sie löst sich in kaltem Vitriolöl und in kalter Salpetersäure ohne Zersetzung auf: wird ihre Lösung in Vitriolöl destillirt, so geht ein Theil Buttersäure unverändert über, ein anderer Theil zersetzt sich, es entwickelt sich schweflige Säure und die Schwefelsäure wird geschwächt. Die Buttersäure besitzt die Brennbarkeit der flüchtigen Oele. Die buttersauren Salze sind in trockenem Zustand, selbst bei 100°, geruchlos, riechen aber in feuchtem Zustand stark nach Butter. Sie sind im Wasser löslich und scheinen grösstentheils auch im Alkohol löslich zu seyn.

Die möglichst entwässerte Buttersäure enthält noch chemisch gebundenes Wasser und besteht aus 1 At. hypothetisch wasserfreier Säure und 1 At. Wasser. Die hypothetisch wasserfreie Säure (in welchem Zustand sie in ihrer Verbindung mit Basen auftritt) lässt sich nach Chevreul's Analyse durch $C^8H^{5\frac{1}{2}}O^3$ darstellen.

Capronsäure (von capra, Ziege). Findet sich in der Butter von Kuh- und Ziegen-Milch, oder lässt sich vielmehr daraus durch Saponification erzeugen. Man erhält sie aus dem capronsauren Baryt, welches Salz sich dadurch auszeichnet, dass es beim Trocknen unklar und milchig wird. 1 Th. wohlgetrockneter capronsaurer Baryt wird mit

einem Gemisch von 0,2963 Th. Schwefelsäure und 0,2963 Th. Wasser übergossen, das Gemenge in einem hohen und schmalen Glascylinder 24 Stunden stehen gelassen und die abgeschiedene Capronsäure abgossen. Man setzt hierauf noch einmal dieselbe Menge Schwefelsäure und Wasser zu, und erhält so im Ganzen vom Barytsalz ungefähr das halbe Gewicht Capronsäure. Aus dem Rückstand lässt sich durch Sättigung mit Barytwasser, Filtriren und Abdampfen noch etwas capronsaurer Baryt erhalten. Die abgossene Säure, welche frei von Schwefelsäure ist, wird mit gleichviel Chlorcalcium 48 Stunden digerirt, und dann destillirt.

Eigenschaften. Wasserhelles, dünnflüssiges Oel, von 0,922 spec. Gew. bei 26°, riecht wie Schweiss und schwache Essigsäure, schmeckt stechend sauer, hintennach stärker süsslich nach Salpeteräther als die Buttersäure, und erzeugt, wie diese, einen weissen Flecken auf der Zunge. Gefriert noch nicht bei -9° , kocht über 100° und verdampft dabei unzersetzt. 1 Th. Säure löst sich bei $+7^{\circ}$ in 96 Th. Wasser; mit wasserfreiem Alkohol lässt sie sich aber nach allen Verhältnissen mischen. Zu Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich wie die Buttersäure. Ihre Salze schmecken und riechen nach der Säure, und werden in der Hitze unter Entwicklung eines aromatischen Geruchs zer setzt. Sie scheinen meistens im Wasser löslich, jedoch weniger löslich als die entsprechenden buttersauren Salze zu seyn.

Auch diese Säure lässt sich nur in chemischer Verbindung mit Wasser für sich darstellen. Die hypothetisch wasserfreie Säure ist nach Chevreul $C^{12}H^{9\frac{1}{2}}O^3$; die wasserhaltige besteht aus 1 At. Säure und 1 At. Wasser.

Caprinsäure. Findet sich in der Butter der Kuhmilch. Wird, wie die Capronsäure, aus dem Barytsalz entweder mittelst Phosphorsäure oder mittelst Schwefelsäure dargestellt. Man vermischt 2,6 Th. gepulvertes Barytsalz

mit einer Lösung von 2.06 Th. verglaster Phosphorsäure in 8 Th. Wasser, oder 1 Th. Salz mit 0.475 Th. Schwefelsäure und 0.475 Th. Wasser, und giesst die abgeschiedene Säure ab. Durch Sättigung des sauren Rückstandes mit Baryt erhält man noch ein wenig caprinsauren Baryt.

Eigenschaften. Bei + 18° ölartige Flüssigkeit, von 0.9103 spec. Gew., die bei + 15° zu einer nadelförmig krystallisirten Masse erstarrt. In einer verschlossenen Flasche lässt sie sich bis auf + 11°.5 abkühlen, ohne zu gestehen, erstarrt aber augenblicklich beim Oeffnen der Flasche. Siedet über 100° und verdampft unzersetzt. Hat einen schweiss- und zugleich bockartigen Geruch, schmeckt scharf sauer, hintennach süß und etwas bockartig. *Ist im Wasser sehr wenig löslich*, 1 Th. Säure erfordert bei + 21° beinahe 1000 Th. Wasser zur Lösung. Lässt sich mit wasserfreiem Alkohol nach allen Verhältnissen mischen. Ihre Salze riechen und schmecken im feuchten Zustand nach der Säure. Beim Erhitzen riechen sie aromatisch und zugleich bockartig, von einem rothen Brandöl, das sich dabei nebst ölbildendem und kohlensaurem Gas erzeugt. Sie scheinen im Allgemeinen sehr schwerlöslich zu seyn.

Die hypothetisch wasserfreie Säure ist nach Chevreul $C^{18}H^{1+\frac{1}{2}}O^3$; die wasserhaltige enthält auf 1 At. Säure, 1 At. Wasser.

Delphinfett und Delphinsäure.

Das Delphinfett (welches bei der gewöhnlichen Temperatur als ein fettes Oel erscheint) und die Delphinsäure sind dem Butterfett und den aus diesem darstellbaren flüchtigen Säuren in jeder Beziehung analog.

Sofern man eine fette Substanz, welche blos Delphinsäure liefert, *Delphinfett* nennen will, findet sich das Delphinfett im fetten Oel des *Delphinus globiceps* und in ge-

ringer Menge im Fischthran (einem fetten Oel, das so, wie es im Handel vorkommt, gewöhnlich ein gemengtes Fett ist und von mehreren Cetaceen, wie Wallfischen, Pottfischen, Delphinen, Meerschweinen, Seehunden, aber auch von wirklichen Seefischen, wie Heringen, der Leber vom Cabliau u. s. f. genommen wird), auch, was sehr merkwürdig ist, in den reifen Beeren des *Viburnum Opulus*. Ein solches Fett, welches *blos* Delphinsäure liefert, ist aber bis jetzt so wenig als ein Fett, welches *blos* Buttersäure, oder als ein Fett, welches *blos* Capronsäure liefert u. s. f., dargestellt worden. Chevreul's Delphinfett (Phocenin) enthält zwar alles Delphinsäure liefernde Fett, welches in dem rohen Delphinöl enthalten ist, aber man nimmt an, dass dieses Phocenin noch eine bedeutende Menge Oelfett beigemengt enthalte, sofern es bei der Verseifung ausser Delphinsäure auch sehr viel Oelsäure liefert (vergl. S. 1462). Chevreul stellt das Delphinfett auf folgende Weise dar. 100 Th. Delphinöl werden in 90 Th. erwärmtem Alkohol von 0.797 spec. Gew. gelöst, die Lösung von dem beim Erkalten niedergefallenen Oel abgegossen, der Alkohol abdestillirt; und das in der Retorte bleibende Oel (Gemisch von Delphinfett und Oelfett) mit kaltem, schwachem Alkohol behandelt, welcher das Delphinfett mit Zurücklassung von Oelfett löst. Man destillirt den Alkohol ab und erhält so als Rückstand Chevreul's Delphinfett (Phocenin), welches sich von dem noch beigemengten Oelfett nicht weiter trennen lässt.

Dieses Delphinfett ist ein bei 17° sehr flüssiges Oel von 0.954 spec. Gew., von schwachem, etwas ätherischem, dem der Delphinsäure ähnlichem Geruch, Lacmus nicht röthend, nicht im Wasser, reichlich in heissem Alkohol löslich. Erzeugt unter denselben Umständen Delphinsäure, unter welchen das Butterfett Buttersäure erzeugt. Auch durch Vitriolöl und kaustische Alkalien wird es auf dieselbe Weise wie

das Butterfett zersetzt, nur dass hier eine einzige flüchtige Säure, die Delphinsäure sich bildet.

Delphinsäure. Man bedient sich zu ihrer Darstellung des rohen Delphinöls. Dieses wird durch Kali verseift, die Seife durch Weinsäure zersetzt, und im Uebrigen ganz wie bei der Darstellung der flüchtigen Säuren aus Butterfett (S. 1481.) verfahren. Das Destillat besteht in diesem Fall blos aus Wasser und Delphinsäure, welche man mit Baryt sättigt und abdampft. Aus dem delphinsauren Baryt stellt man die Delphinsäure entweder mittelst Phosphorsäure oder Schwefelsäure dar. a) Man rührt in einer engen Glasröhre 100 Th. trockenes Salz mit 205 Th. wässriger Phosphorsäure von 1, 12 spec. Gewicht mit einem Platindraht um. Es scheidet sich phosphorsaurer Baryt aus; die darüber stehende wässrige Flüssigkeit hält sauren phosphorsaurer Baryt und Delphinsäure gelöst, und auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit hat sich eine Schicht Delphinsäure ausgeschieden, die man abnimmt und bei gelinder Wärme destillirt. Hierbei geht reine Delphinsäure, mit wenig einer schwereren Schicht, welche wasserhaltige Delphinsäure ist, über, und es bleibt ein bräunlicher Rückstand von einem Theil durch die Luft zersetzter Delphinsäure. Die obere Schicht der überdestillirten Säure kann man durch Destillation über Chlorcalcium noch vollständiger entwässern. b) Man übergießt 100 Th. trockenen delphinsauren Baryt in einer Glasröhre mit einem Gemisch von 33.4 Th. Vitriolöl und 33.4 Th. Wasser und rührt um, nimmt die Säure von dem schwefelsauren Baryt und der wässrigen Schicht ab, giesst zum Rückstand weitere 33.4 Th. Wasser, wodurch wieder etwas Säure sich abscheidet, die man abnimmt, destillirt die gelbliche Säure im Wasserbade, wobei dickes braungelbes Oel zurückbleibt, und scheidet die Delphinsäure von der mit übergegangenen wässrigen Schicht.

Eigenschaften. Dünnflüssiges, farbloses Oel, riecht stark gewürzhaft nach Buttersäure, Essigsäure und altem

Delphinöl, und theilt letzteren Geruch allen Gegenständen, mit welchen sie in Berührung kommt, mit. Schmeckt brennend sauer, hintennach gewürzhaft nach Salpeteräther. Erzeugt auf der Zunge einen weissen Flecken. Ihr spec. Gew. ist = 0.932 bei + 28°. Ist bei — 9° noch flüssig. Siedet über 100° und verflüchtigt sich unzersetzt, wenn nicht Sauerstoffgas Zutritt hat. Macht auf Papier einen vorübergehenden Fettflecken. 1 Th. Säure löst sich bei + 30° in 18.2 Th. Wasser, die Lösung verdampft leichter als die reine Säure; Phosphorsäure scheidet aus ihr einen Theil Säure in Form eines Oels ab. Mit wasserfreiem Alkohol lässt sie sich in allen Verhältnissen mischen. Ihre Auflösung in Wasser zersetzt sich allmählig in Berührung mit der Luft und nimmt den Geruch des mit Fischthran eingeschmierten Leders an. Sie zersetzt sich auch, wie schon angeführt wurde, zum Theil bei der Destillation in lufthaltigen Gefässen. Sie lässt sich an der Luft entzünden und brennt nach Art der flüchtigen Oele mit russender Flamme. Zu Vitriolöl und Salpetersäure verhält sie sich wie Buttersäure. Ihre Salze sind selbst bei 100° geruchlos, aber sogar die Kohlensäure entwickelt daraus beim Erwärmen den Geruch der Delphinsäure. An der Luft erhitzt entwickeln sie dieselbe aromatisch riechende Substanz, welche bei der Destillation der Säure sich erzeugt. Sie sind, soweit man sie untersucht hat, im Wasser leichtlöslich, viele zerfliesslich.

Auch diese Säure enthält chemisch gebundenes Wasser. Die hypothetisch wasserfreie Säure scheint $C^{10}H^7O^3$ zu seyn (man könnte übrigens aus Chevreul's Analyse eben so gut die Formel $C^{10}H^7\frac{1}{2}O^3$ ableiten). Die wasserhaltige Säure würde dann $C^{10}H^8O^4$ oder $C^{10}H^7O^3 + H$ seyn.

Hircinsäure.

Diese flüchtige Säure ertheilt dem Hammeltalg, in welchem sie sich in geringer Menge findet, den besonderen Geruch und Geschmack. Man stellt hircinsauren Baryt ganz auf dieselbe Weise aus einer aus 4 Th. Hammeltalg und 1 Th. Kalihydrat bereiteten Seife dar, wie man buttersauren, capron- und caprinsauren Baryt aus Butterseife darstellt; das Barytsalz wird durch ein Gemisch von gleichviel Vitriolöl und Wasser zersetzt.

Die Hircinsäure ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, bei 0° nicht gestehend, leicht verdampfbar, riecht nach Bock und nach Essigsäure, röthet stark Lacmus, löst sich sehr wenig in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol. Das hircinsaurer Ammoniak hat einen stärkeren Bockgeruch als die Säure selbst; das Barytsalz ist wenig im Wasser löslich.

Sabadillsäure.

Acide cevadique (Pelletier und Caventou).

Findet sich im Samen von *Veratrum Sabadilla*. Das durch Aether aus dem Samen ausgezogene, mit Margarinett und Oelfett vermischte fette Oel wird, nachdem der Aether durch Destillation entfernt worden, verseift, aus dieser Seife durch Behandlung mit Weinsäure, Destillation, Sättigen des Destillats mit Baryt, nach der oft angeführten Weise sabadillsaurer Baryt dargestellt, und dieses Salz mit syrpdicker Phosphorsäure vermischt und destillirt. Die Sabadillsäure sublimirt sich in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei + 20° schmelzen, wie Buttersäure riechen und einige Grade über 20° sich sublimiren. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, ihre Salze haben einen eigenthümlichen Geruch und ihr Ammoniaksalz fällt Eisenoxysalze weiss.

Crotonsäure.

Findet sich in den Samen von *Croton tiglium* (Purgiernüssen). Aus dem aus den entschälten Samen durch Alkohol oder Aether ausgezogenen fetten Oel wird crotonsaurer Baryt auf die mehrerwähnte Weise dargestellt, und das trockene Salz durch syrupdicke Phosphorsäure zersetzt, so dass der sich entwickelnde Dampf in eine bis auf -5° erkältete Röhre geleitet wird, in welcher er erstarrt. — Die Crotonsäure erstarrt bei -5° , verdampft etwas über 0° mit durchdringendem, eckelhaftem, Nase und Augen reizendem Geruch, röthet Lacmus, ist im Wasser löslich, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und ist giftig. Durch Sättigung der Säure mit Basen verschwindet ihr Geruch gänzlich. Ihre Verbindungen mit Alkalien sind im Wasser löslich, aber mehrere ihrer Verbindungen mit schweren Metalloxyden sind im Wasser nicht löslich.

Valeriansäure (Baldriansäure).

Diese Säure, welche man aus der Wurzel der *Valeriana officinalis* erhält, schliesst sich durch ihre Eigenschaften an die flüchtigen fetten Säuren an. Man destillirt die zerschnittene Wurzel mit Wasser: es geht mit dem Wasser ein auf demselben schwimmendes Oel über, und sowohl das Wasser als das Oel enthalten Valeriansäure und reagiren sauer. Man sättigt das Wasser mit kohlen-saurem Kali oder Natron und dampft ab: das gelöste Oel verflüchtigt sich mit dem Wasser und es bleibt valeriansaures Alkali zurück. — Um aus dem Oel die Valeriansäure zu erhalten, behandelt man es entweder mit kaustischer Kalilauge oder schüttelt es lange und stark mit kohlen-saurer Bittererde und Wasser, und destillirt die Flüssigkeit ab. In letzterem Fall bleibt valeriansaure Bittererde zurück, und es geht mit dem Wasser ein farbloses, nicht im geringsten mehr saures Oel über. Das trockene valeriansaure Kali wird mit so viel Schwefel-

säure versetzt, als zur Sättigung des Kalis erfordert wird und das Ganze zur Trockenheit abdestillirt. Man erhält in der Vorlage eine wässerige Lösung von Valeriansäure, auf welcher der übrige Theil der Säure in Form eines öligen Hydrats schwimmt. Man kann die ölige Säure von einem Theil beigemengten Wassers durch Destillation befreien, indem man die Vorlage wechselt, sobald die Tropfen nicht mehr milchig übergehen. Die so rectificirte Säure geht bei einer zweiten Destillation klar und ohne einen Rückstand zu lassen, über. Durch Destillation über Chlorcalcium wird die Valeriansäure theilweise zersetzt.

Die von ihrem Wasser möglichst befreite Säure ist ein farbloses, wasserhelles Oel von eigenthümlichem Geruch, der jedoch dem der Baldrianwurzel und des Baldrianöls ähnlich ist und sich durch Kohle nicht wegnehmen lässt. Sie schmeckt stark sauer, widrig, hintenher süsslich. Spec. Gew. 0.944 bei $+10^{\circ}$. Siedet unter einem Druck von 27''6'' bei 132° , verdampft aber schon bei einer viel niedrigeren Temperatur; eine Säure, welche viel Wasser enthält, siedet weit unter 132° . Bleibt bei -21° noch flüssig. Röthet stark Lacmuspapier, das geröthete Papier wird aber an warmer Luft bald wieder blau. Löst sich in 30 Th. Wasser von $+12^{\circ}$, sehr wenig in Terpenthinöl, in grosser Menge in concentrirter Essigsäure von 1.07 spec. Gew. und im Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen. Rauchende Schwefelsäure färbt in der Kälte die Valeriansäure gelb und verkohlt sie in der Wärme unter Entwicklung von schwefliger Säure. Rauchende Salpetersäure zeigt kaum eine Einwirkung, selbst wenn man beide mit einander destillirt.

Die ölartige (wasserhaltige) Valeriansäure ist nach Ettling $C^{10}H^{10}O^4$, die wasserfreie (wie sie sich in Verbindung mit Basen darstellen lässt) $C^{10}H^9O^3$. Diese Säure zersetzt nicht blos die kohlen-sauren, sondern selbst die benzoësauren Salze. — Alle bis jetzt untersuchte neutrale va-

leriansaure Salze sind löslich in Wasser, und durch einen eigenthümlichen Geruch und süssen Geschmack ausgezeichnet, der besonders bei der valeriansauren Bittererde auffallend ist. Mehrere krystallisiren, einige zerfliessen; die meisten fühlen sich fettig an und sind in Alkohol löslich.

Seifen.

Die Verbindungen der fixeren fetten Säuren, der Stearin - Margarin - und Oel - Säure mit Salzbasen werden *Seifen* genannt. Sofern man sich zur Darstellung der Seifen der in der Natur vorkommenden fetten Substanzen bedient, welche, einige trocknende Oele vielleicht ausgenommen, immer Gemenge von verschiedenen Fetten, namentlich von Oelfett, Margarinfett und Stearinfett sind, so sind auch die daraus dargestellten Seifen keine einfache Salze, sondern Gemische von ölsauren, margarinsauren und stearinsauren Salzen in verschiedenen Verhältnissen. Bloss die Verbindungen der genannten Säuren mit Kali, Natron und Ammoniak sind im Wasser löslich; ihre Verbindungen mit den übrigen Salzbasen sind im Wasser nicht löslich. Es ist bereits angeführt worden, dass bloss starke Salzbasen, wie die sämmtlichen Alkalien (mit Ausnahme der Bittererde) und wenige schwere Metalloxyde, namentlich Bleioxyd und Zinkoxyd, die fetten Substanzen zu saponificiren vermögen; die übrigen Salzbasen, namentlich die Bittererde, sämmtliche Erden, die meisten schweren Metalloxyde sind zu schwache Salzbasen, um ein verseifbares Fett verseifen zu können; selbst das Ammoniak wirkt, da man wegen seiner Flüchtigkeit keine beträchtliche äussere Wärme zu Hülfe nehmen kann, nur äusserst langsam saponificirend. Die Seifen solcher schwachen Salzbasen lassen sich daher bloss durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen, indem man eine im Wasser lösliche und darin gelöste Seife mit einem im Wasser gelösten

Salz einer solchen Basis zusammenbringt; die Seife dieser Basis fällt, als im Wasser unauflöslich, nieder.

Im gemeinen Leben pflegt man blos die im Wasser löslichen Seifen, die Kali- und Natron-Seifen, Seifen zu nennen, weil diese allein eine technische Anwendung finden. In der Medizin wird die im Wasser unlösliche Bleioxydseife (Bleipflaster) sehr häufig angewendet.

Kali- und Natron-Seifen.

Man unterscheidet *harte* und *weiche* Seifen; Natron bildet harte, Kali weiche Seifen. Sämmtliche Kaliseifen sind *weiche* Seifen, die fette Substanz, welche verseift wird, mag seyn, welche sie will; aber nicht alle Natronseifen sind harte Seifen. Es scheint, dass eine Natronseife um so fester ist, je mehr Stearinsäure oder Margarinsäure, und um so weicher, je mehr Oelsäure sie enthält, wenigstens bildet Natron mit trocknenden fetten Oelen, wie Leinöl, Nussöl, Hanföl, welche Oele erst unter 0°, zum Theil sehr viele Grade unter 0° erstarren, folglich kein Margarin-fett enthalten, also auch bei der Verseifung keine Stearin- oder Margarin-Säure liefern, weiche Seifen; selbst mit dem feinsten Olivenöl (Jungfernöl), welches viel weniger Margarin-fett enthält, als schlechtere Sorten dieses Oels, mithin bei der Verseifung fast nur Oelsäure liefert, erzeugt Natron eine schmierige Seife, während es mit gemeinem Baumöl eine sehr feste Seife bildet. Wallrath, Wachs und Talg scheinen die festesten Seifen mit Natron zu bilden, auch Baumöl, Mandelöl, Butter u. s. f. bilden damit feste Seifen; viel weniger feste Seifen bilden Rüböl, Bucheckernöl, Mohnöl, Fischthran, Hanföl, und die schmierigsten Seifen bilden Nuss- und Lein-Oel.

Das Glycerin geht im Allgemeinen in die Zusammensetzung der Seifen nicht ein, sofern es in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, aus welcher die Seife abgeschie-

den

den wird. Wenn dagegen eine fette Substanz bei der Verseifung ein nicht verseifbares Fett (Aethyl, Cerain) erzeugt, so bleibt dieses in der Seife zurück. Auch wenn eine fette Substanz, neben den fixeren Säuren, flüchtige erzeugt, so enthält die gebildete Seife die Verbindung dieser flüchtigen Säuren mit Alkali und nimmt davon einen besonderen Geruch an; den widrigsten Geruch zeigt die aus Fischthran und Butter dargestellte Seife.

Harte Seifen.

Zur Darstellung einer harten Seife bedient man sich in südlichen Ländern, namentlich in Frankreich, des Olivenöls (Baumöls), welches zu den bei niedriger Temperatur am leichtesten erstarrenden Oelen gehört, d. h. eine sehr grosse Menge von Margarinfett enthält (Oelseife); in Deutschland u. s. f. bedient man sich dazu des Talgs (Talgseife).

Die Bereitung der Olivenöl-Seife besteht wesentlich in Folgendem. Man bedient sich dazu einer geringeren Sorte von Baumöl, nicht bloß wegen des niedrigeren Preises, und weil die feineren Sorten, welche man durch das erste Auspressen der Oliven erhält, für die Tafel verwendet werden, sondern auch, weil sich die geringeren, an Margarinfett reicheren Sorten leichter saponificiren und eine festere Seife geben. — Zur Darstellung des kaustischen Natrons bedient man sich der künstlichen Soda (kohlen-sauren Natrons), deren Bereitung S. 388. angegeben ist. Die Soda wird gröblich zerstoßen, mit Kalkhydrat gemengt und in einer mit einem doppelten Boden versehenen Bütte mit so viel Wasser übergossen, dass dieses 3 — 4 Finger breit über dem Gemenge steht. Der obere von den zwei Böden, der in geringer Entfernung von dem untern angebracht ist, ist mit vielen Löchern durchbohrt, und versieht die Stelle eines Seihapparats. Nach einigen Stunden lässt man die Flüssigkeit durch eine an dem untersten Theil der Bütte angebrachte Oeffnung ab. Diese Oeffnung wird dann verschlossen, und von Neuem die gleiche Wassermenge zugesetzt, nach

einigen Stunden wieder abgelassen und der Rückstand hierauf noch zweimal auf die gleiche Weise mit Wasser ausgelaugt. — Die erste Lauge ist die concentrirteste, die vierte ist so schwach, dass sie bloß zum Auslaugen eines frischen Gemenges zurückgestellt wird. Da keine Wärme angewendet wird (was zu umständlich seyn würde), so wird dem kohlelsauren Natron die Kohlensäure nur unvollständig entzogen, zumal da nur wenig Wasser zugesetzt wird, und die Zersetzung des kohlelsauren Natrons nur durch die Menge von Kalk, welche sich im Wasser löst, bewerkstelligt wird. Mit solchen Laugen geht aber die Verseifung viel schwieriger von statten, als wenn sie vollkommen kaustisch wären. Am besten ist es, die Laugen unmittelbar vor ihrer Anwendung zu bereiten und nicht längere Zeit aufzubewahren, weil sie ziemlich rasch Kohlensäure aufnehmen und dadurch schlechter werden.

Die Verseifung des Baumöls selbst besteht aus zwei Operationen: 1) aus der Operation, durch welche der sogenannte *Seifenleim* gebildet wird (*empâtage*), 2) aus der Operation, durch welche dieser Seifenleim zu wirklicher Seife gekocht wird (*Fertigkochen*, *cocction*). Die erstere Operation kann man mit dem Fritten eines Glassatzes (S. 403.) vergleichen. Sie scheint nichts Anderes als eine *unvollendete* Verseifung, und das durch sie erhaltene Product ein inniges Gemenge von gebildeter Seife mit unverändertem Oel zu seyn. Sie ist die wichtigste Operation, welche die grösste Aufmerksamkeit erfordert. Wenn sie gehörig von statten gehen soll, so darf kein zu grosser Unterschied in der specifischen Schwere der alkalischen Flüssigkeit und des zu verseifenden Oels statt finden. Mit Laugen, welche eine bedeutende Menge fremder Salze (Kochsalz u. s. f.) enthalten, wie die aus natürlicher Soda dargestellten, geht die Seifenleimbildung schwierig und langsam von statten, weil man diese ziemlich verdünnt anwenden müsste, während aus reinerer (künstlicher) Soda dargestellte Lauge bei gleichem specifischem Gewicht eine viel grössere Menge kaustisches Natron enthält.

Man wendet übrigens auch eine solche Lauge in einem ziemlich verdünnten Zustand (von 10°) bei dieser ersten Operation der Seifenleimbildung an. Die Lauge wird in einem Kessel erwärmt, und so wie sie zu sieden anfängt, die ganze Menge des zu verseifenden Oels zugegossen und die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Bald verliert das Oel seine Durchsichtigkeit, vermengt sich mit der Lauge, bildet damit eine weisse Emulsion, die nach und nach Consistenz annimmt und gleichartig wird. Das Gemisch von Seife, Wasser und Oel wird immer zäher und legt zuletzt dem Entweichen der Wasserdämpfe ein Hinderniss in den Weg; man darf daher in dieser Periode nicht stärker erhitzen, als zur Unterhaltung des Kochens gerade erfordert wird. Dennoch ereignet es sich bisweilen, dass der Teig, wenn er einmal zu dick geworden, nicht mehr gleichförmig sich mischt; die untersten Schichten trocknen aus, brennen an, was man an der Erscheinung bläulicher, russartiger Dämpfe auf der Oberfläche des Teiges erkennt. Um diese Gefahr zu beseitigen, giesst man einige Schöpfkübel Lauge so zu, dass sie auf einer grossen Oberfläche sich ausbreitet, was man dadurch bewirkt, dass man der Masse eine kreisförmige Bewegung mittheilt; würde man die Lauge auf Einen Punkt giessen, so würde sie sich eine Oeffnung machen, schnell den Boden der Siedpfanne erreichen, dort eine rasche Abkühlung hervorbringen, wobei, durch die plötzliche Zusammenziehung einiger Theile, ein Zerreißen statt finden und die Flüssigkeit auslaufen würde. Bemerket man, dass nicht die ganze Menge des Oels mit dem Teig sich vereinigen will, so setzt man eine gewisse Menge stärkerer Lauge zu, welche man ausdrücklich für diesen Fall zurückbehalten hat.

Das *Fertigkochen*. Wenn das Oel durch die Operation, durch welche es in Seifenleim verwandelt wird, seine Flüssigkeit verloren hat, muss dasselbe, um in vollkommene

Seife verwandelt zu werden, noch mit so viel Alkali verbunden werden, als es aufzunehmen vermag. Zuerst muss die Menge Lauge, die fast nichts als Wasser ist, entfernt werden, was auf folgende Weise geschieht. Man giesst eine Kochsalzlösung zu, die man in die ganze Masse gut einrührt; *der Seifenleim ist in einer Kochsalzlösung nicht löslich*, und diese letztere nimmt bloß das Wasser auf. Man lässt dann die Lauge aus der von dem Boden des Kessels ausgehenden Röhre, die man jetzt öffnet, ablaufen und wirft sie gewöhnlich weg, da sie häufig einen schlechten Geruch hat und nur sehr wenig Alkali enthält. Hierauf kocht man den Leim mit einer *concentrirten* Lauge von kaustischem Natron, welcher eine gewisse Menge von Kochsalzlauge beigemischt wird; man setzt diese gemischte Lauge, in welcher sich die Seife nicht auflösen kann, nach und nach und in immer grösseren Zeitintervallen zu, bis am Ende die Lauge auch nach lange fortgesetztem Kochen von ihrer Kausticität nichts mehr verliert. Das Kochsalz macht die Seifenmasse zugleich dichter und klümperig. Die Seife ist fertig, wenn eine Probe nach dem Erkalten auf der Hand mit den Fingerspitzen fast zu Pulver sich zerreiben lässt.

Die Seife ist nun zwar fertig und löst sich vollkommen im Wasser; weil sie aber aus lauter mehr oder weniger voluminösen Klumpen besteht, die nach dem Erkalten zerreiblich seyn würden, so könnte man sie nicht auf der Oberfläche der Gewebe ausbreiten. Die weitere Operation, welche man mit der Seife vorzunehmen hat, besteht daher darin, diese Klumpen zu vereinigen, sie geschmeidig zu machen, um eine durchaus homogene Masse von mittlerer Consistenz zu erhalten. Bei dieser Gelegenheit sucht man zugleich die Unreinigkeiten der Seife, färbende Materien, die von den zur Bereitung derselben angewandten Materialien herrühren, zu entfernen; die Pflanzenöle enthalten eine Art von Schleim, die thierischen Fette Zellgewebe, das sich

beim Kochen in thierischen Leim verwandelt, und weder Schleim noch Leim saponificiren sich.

Zu diesem Ende ertheilt man durch Zusatz von schwächerer Lauge der Seifenmasse gerade so viel Flüssigkeit, als erfordert wird, damit die fremden Körper, welche in der Seifenmasse suspendirt sind, vermöge der Verschiedenheit in Absicht auf specifisches Gewicht sich ausscheiden können. Würde man zu viel Lauge zusetzen, so würde der Teig weiss, schlaff und zähe werden; bei Zusatz von zu wenig Flüssigkeit dagegen würde er zu compact bleiben, um den fremden Substanzen zu gestatten, sich abzusetzen. In dem ersteren Fall bleibt kein anderer Ausweg, als der, die Seifenmasse mit stärkerer und kochsalzhaltiger Lauge zu erhitzen, wodurch ein Theil des Wassers ausgeschieden wird. Uebrigens wird oft aus Betrug zu viel Wasser zugesetzt, denn man kann eine sehr grosse Menge von Wasser mit der Seife vereinigen und so ihr Gewicht vermehren, ohne dass dadurch die Consistenz derselben verhältnissmässig vermindert würde: dann erhält man aber immer, wie wir gleich sehen werden, eine *weisse* Seife. Der Erfolg der Operation, durch welchen die Seife gereinigt werden soll, ohne dass dabei ein Betrug beabsichtigt wird, hängt aber hauptsächlich von dem specifischen Gewicht der Lauge ab; man muss daher zu der Lauge, die sich in dem Siedkessel befindet, eine Lauge von einer solchen Stärke zusetzen, dass die gemischte Lauge ein gewisses mittleres specifisches Gewicht bekommt. Die Laugen müssen auf das Genaueste mit einander und mit dem Teig angerührt werden, was wegen der Verdickung des Teiges langsam erfolgt. Sind die Klumpen verschwunden und hat der Teig eine gleichförmige Beschaffenheit angenommen, so unterhält man unter dem Siedkessel ein wenig Feuer, um den Teig auf demselben Grad der Flüssigkeit zu erhalten, und lässt dann während einer gewissen Zeit die Masse in Ruhe. Die fremdartigen Substan-

zen, die ein wenig schwerer sind, sinken langsam durch den Teig hindurch auf den Boden, wo sie eine besondere Schicht bilden, die entweder zu gemeineren Sorten von Seife verwendet, oder zu einer neuen Operation zugesetzt wird. — Der Teig wird dann in grosse aber untiefe vier-eckige Behälter ausgegossen, in welchen man denselben erkalten lässt, um ihn nachher in Brode zu vertheilen.

Es wurde schon bemerkt, dass der weissen Seife betrügerischerweise eine grosse Menge von Wasser (bis auf 60 proc.) beigemischt werden kann; dieses ist bei der sogenannten *marmorirten Seife* weniger der Fall, die höchstens 30 proc. Wasser aufnehmen kann; die Consumenten ziehen aus diesem Grunde die marmorirte Seife vor. Die Darstellung einer solchen Seife beruht darauf, dass man die Ausscheidung der färbenden Materie auf den Boden der Siedpfanne, wie sie bei der Bereitung der weissen Seife statt finden muss, verhindert; die Methode ist übrigens im Ganzen die gleiche. — Um eine geringere Flüssigkeit des Teiges zu erhalten und dadurch die gänzliche Ausscheidung der färbenden Materie zu verhüten, wendet man bei der Reinigung der Seife keine Wärme an, auch bedient man sich etwas stärkerer Laugen. Da somit der Teig nicht auf den zum völligen Weisswerden erforderlichen Grad von Flüssigkeit gebracht wird, so muss es einen Zustand geben, in welchem ein Theil des Teiges sich gereinigt hat, ein anderer nicht, und in diesem Zustand erscheint der Teig marmorirt. Die zur Hervorbringung der Marmorirung erforderliche grössere Concentration der Lauge beschränkt dann von selbst die Menge des mit dem Teig in Verbindung tretenden Wassers; bei einer schwächeren Lauge wäre es unmöglich, die Niederschlagung der färbenden Materie zu verhindern. — Die färbende Materie, welche den Marmor bildet, ist ein zufälliger Bestandtheil der zur Bereitung der Seife gebrauchten Materialien, man kann aber auch den Marmor willkürlich hervorbringen. Entweder liefern die Materialien selbst Schwefeleisen (die Laugen enthalten bekanntlich oft viel Schwefelnatrium), oder setzt man, um sicher zu seyn, den Marmor zu erhalten, etwas Eisenvitriol zugleich mit der ersten Portion der stärkeren Lauge, also dann zu, wenn

die Seifenleimbildung vollendet ist und die zweite Operation des Fertigmachens beginnt; es scheint sich eine unauflösliche Eisenoxydseife zu erzeugen, welche die Färbung bewirkt. Zugleich halten die Laugen etwas Alaunerde gelöst, die gleichfalls eine unlösliche Seife bildet, welche sich zugleich mit der Eisenseife ausscheidet. Durch den Mechanismus, welcher den halb flüssigen Zustand des Teigs hervorbringt, wird die färbende Materie gleichförmig in der Masse des Teiges vertheilt.

Bei uns wird, wie bereits angeführt wurde, aus Talg harte Seife bereitet mittelst eines Verfahrens, welches im Allgemeinen mit demjenigen übereinkommt, das man bei der Darstellung der Baumölseife befolgt. Da sich jedoch der Talg weit leichter als das Baumöl verseift, und beim Ersteren die Verseifung sogar in der Kälte erfolgt, so wendet man *zuerst* starke Laugen an *) (während man bei der Bereitung der Baumölseife aus dem oben angeführten Grunde Anfangs sich schwacher Laugen bedient), erhitzt anfangs gelinde, später stärker bis zum Kochen, unter Zusatz von weiterer, zuletzt von schwächerer Lauge, und so lange, bis die Verseifung erfolgt ist. — Da man bei uns gewöhnlich kaustisches Kali statt des Natrons anwendet, so erhält man zunächst eine weiche Seife, als eine durchsichtige, gallertartige Masse, die ebenfalls den Namen *Seifenleim* führt, ungeachtet es eine fertige Seife ist, und die dann ihre gehörige Beschaffenheit hat, wenn eine herausgenommene Probe einen bandförmigen, zusammenhängenden Streifen bildet.

Diese Kaliseife wird nun auf folgende Weise in Natronseife verwandelt. Man setzt zu der siedenden Masse nach und nach, unter stetem Umrühren, so viel Kochsalz zu, dass eine herausgenommene Probe wie gekochter Gries

*) Diese Laugen werden ebenfalls kalt bereitet, indem man ein Gemenge von Kalkhydrat und Holzasche oder Pottasche einige Wochen an einem trockenen Ort liegen lässt und dann mit Wasser auslaugt.

aussieht und sich bald daraus eine klare Flüssigkeit absondert — *Aussalzen der Seifenmasse*. — Das stearinsäure und ölsäure Kali und das Kochsalz zersetzen sich gegenseitig, wobei stearinsäures und ölsäures Natron (Natronseife) und Chlorkalium gebildet werden. Die Natronseife erhebt sich als specifisch leichter nach oben über die Chlorkaliumlösung — *Unterlauge* —, und wird durch einen leinenen Sack oder ein feines Drahtsieb gegossen und dadurch von Unreinigkeiten befreit. Hierauf giesst man sie, nachdem sie sich von der Unterlauge gehörig abgeschieden hat, in den Kessel zurück, setzt schwächere Kalilauge und Kochsalz zu und fährt mit dem Sieden fort, bis eine Probe beim Drücken mit den Fingern nicht mehr daran anhängt, sondern in kleine Stücke zerspringt und keine Feuchtigkeit mehr von sich gibt.

Wendet man zur Darstellung der Natronseife aus Talg unmittelbar kaustisches Natron an, so braucht man nicht einmal zur Ausscheidung der Seife Kochsalzlauge zuzusetzen, wie dieses zur Ausscheidung der Baumölseife erfordert wird, indem die Talgnatronseife eine solche Cohäsion besitzt, dass sie sich, ohne dass solche Salzlaugen zugesetzt werden, aus der Flüssigkeit ausscheidet. — Dass überhaupt, wenn eine Seife unmittelbar aus kaustischem Natron bereitet wird, die zugesetzten Kochsalzlaugen nur die *Ausscheidung* der Seife, nicht eine Zersetzung derselben bewirken, versteht sich von selbst. — Durch Laugen von schwefelsaurem Natron lässt sich eine Kaliseife ebenso, wie durch Kochsalzlaugen, in eine Natronseife verwandeln; die Unterlauge besteht dann aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kali. Uebrigens lässt sich eine Talgnatronseife auf dieselbe Weise, wie eine Baumölnatronseife, nach Belieben als weisse, oder als marmorirte Seife darstellen.

Aus dem Bisherigen ergibt sich, dass wenn auch zur Darstellung einer Seife eine Soda angewendet wird, die Kali ent-

hält (was bei allen natürlichen Sodaarten der Fall ist, welche durch Verbrennen von Pflanzen, die in der Nähe des Meeres wachsen, erhalten werden), dennoch eine fast reine Natronseife entsteht, sofern die Anfangs gebildete Kaliseife durch die nachherige Behandlung mit Kochsalz zersetzt wird. Häufig werden aber dem Baumöl wohlfeilere Oele beigemischt, z. B. Mohnöl, Rüböl, angeblich, um eine etwas geschmeidigere Seife zu erhalten, ohne Zweifel aber blos des Gewinns wegen, denn mit Baumöl allein erhält man bei gehöriger Behandlung eine vortreffliche Seife; ein nicht zu grosser Zusatz von solchen Oelen, z. B. $\frac{1}{5}$, vermindert jedoch die Güte der Seife nicht bemerkbar. Bisweilen setzt man auch, um ein zu grosses Weichwerden des Teiges zu verhüten, etwas Talg zu, der sich jedoch durch den widrigen Geruch, den er der Seife mittheilt, zu erkennen gibt. Talg gibt wegen der grossen Menge festen Fettes, das er enthält, eine sehr feste Seife, und man hielt daher bei der Bereitung von Talgseife einen Zusatz von Mohnöl (welches erst bei -18° erstarrt) für vortheilhaft; die Erfahrung lehrt aber, dass schon ein Zusatz von 5 proc. Mohnöl zu dem Talg eine schmierige, nicht consistente Seife gibt. — Die berühmte Seife von *Windsor* ist eine Natronseife, die entweder aus blossem Hammeltalg oder aus einem Gemisch von Hammeltalg und 30 proc. Olivenöl oder Schweineschmalz dargestellt und durch Kümmelöl, Rosmarin- und Lavendelöl aromatisirt wird.

In England verfertigt man eine sehr grosse Menge einer harten gelben Seife, in deren Zusammensetzung viel Harz eingeht, welche allgemein in den Colonien gebraucht wird. Harz allein würde keine consistente Masse geben, man muss nothwendig viel Talg, wenigstens gleiche Theile, zusetzen. Die Seife bekommt aber dann einen unerträglichen Pechgeruch, wenn nicht eine vorzügliche Sorte Harz genommen oder das Harz sorgfältig gereinigt worden ist. Man hat zu dem Ende vorgeschlagen, das Harz durch Erhitzen im Wasserbade, nicht, wie gewöhnlich, über offenem Feuer, von seinem flüchtigen Oel zu befreien: man kann dann auf 100 Th. Talg 60 Th. Harz zusetzen, ohne dass die Seife einen widrigen Geruch bekommt; viel mehr Harz würde man ohnediss nicht wohl zusetzen können, weil sonst die Seife zu weich würde. Man darf nicht

eine Natronlauge gebrauchen, welche Schwefelnatrium enthält, weil sonst die Harzseife eine schmutzig grünlich-braune Farbe annimmt. Zuerst wird eine Talgseife auf die gewöhnliche Weise bereitet, und erst wenn diese fertig ist, d. h. wenn die kaustische Lauge bei fortgesetztem Kochen ihre Kausticität nicht mehr verliert, das Harz zugesetzt. Das Harz erleidet nemlich keine Verseifung, sondern verbindet sich sogleich, als ein saurer Körper (Pininsäure), mit dem Alkali. — Die Harzseife soll eine schöne wachsgelbe Farbe haben, was besonders dann der Fall ist, wenn man etwas Palmöl (ein orangefarbenes, butterartiges Oel, welches durch Auspressen der lederartigen Hüllen der Früchte einer Palme, *Elais guineensis*, erhalten wird, und in neueren Zeiten sehr häufig im Handel vorkommt) zusetzt. Sie ist an den Kanten durchscheinend, löst sich leicht im Wasser, die Lösung schäumt stark beim Schütteln, selbst mit Brunnenwasser.

Weiche (grüne) Seifen.

Die harten (Natron) Seifen unterscheiden sich von den weichen (Kali) Seifen dadurch, dass erstere das Wasser in innigerer Verbindung, in festem Zustand enthalten, während in den letztern das Wasser nur gleichsam beigemischt ist. Im Allgemeinen geben 3 Th. Oel 5 Th. an der Luft gut getrocknete Natronseife, während sie 6.9 Th. Kaliseife, aber nicht einmal von der Consistenz des gewöhnlichen Honigs, geben. Die weichen Seifen lösen sich daher leichter im Wasser, und lassen sich durch Salze aus ihrer wässerigen Lösung nicht so leicht ausscheiden. Natronsalze scheiden sie allerdings leicht aus, aber nicht als Kali- sondern als Natronseifen.

Man stellt die weichen Seifen aus kaustischem Kali und Samenölen, besonders Hanföl dar. Dieses Oel gibt eine grünlich-braune Seife, welche Farbe man, bei Anwendung anderer Oele, durch Zusatz von Indig nachahmt. Daher heissen diese Seifen auch *grüne Seifen*. Nächst dem Hanföl wendet man Leindotter- und Lein-Oel, Mohnöl, Winter-

reps- und Rübsamen-Oel, häufig auch mehrere Oele gemengt an; thierische Fette können nicht zugesetzt werden, weil schon ein Zusatz von 10 proc. die Seife undurchsichtig macht. Das Kali wird ebenfalls durch Behandlung von kohlensaurem Kali (Holzasche, Pottasche) mit Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur kaustisch gemacht. Man erhitzt zuerst eine Portion Oel im Siedkessel bis nahe auf 100° , setzt dann eine gewisse Menge Lauge zu, erhitzt allmählig bis zum Sieden, und setzt dann abwechselnd Oel und Lauge zu, bis Alles verbraucht ist. Man unterhält hierauf das Kochen bei so schwachem Feuer als möglich, bis die Teigmasse den beissenden alkalischen Geschmack verloren hat, und eine herausgenommene Probe schnell die gehörige Seifenconsistenz annimmt.

Für die Toilette bereitet man eine Menge harter und weicher Seifen, die durch verschiedene flüchtige Oele und andere riechende Substanzen, z. B. Moschus, parfümirt, und durch gefärbte Substanzen (gelber und brauner Ocker, Zinnober, Mennige u. s. f.) gefärbt werden. Die sogenannten *leichten Seifen* werden aus harten Oelseifen dargestellt, die aus Natron und Baumöl oder Mandel- oder Palm-Oel bereitet wurden. In einem durch ein Wasserbad erwärmten kupfernen Kessel werden 15 Th. Oelseife mit 2 bis 3 Th. Wasser geschmolzen. Die Masse wird durch eine in der Mitte des Kessels befindliche hölzerne und mit Armen versehene Spindel beständig in Bewegung erhalten: bald erhebt sich ein dicker Schaum, und wenn das Volumen der Seife aufs Doppelte sich vergrößert hat, so giesst man die Masse in Formen. Diese Seife ist auf der Haut sehr milde, gibt beim Auflösen in Wasser einen sehr dicken Schaum und wird für den Gebrauch der Toilette sehr geschätzt. Talgseifen geben keine leichte Seife, weil sie nicht steigen.

Die *durchsichtigen Seifen* erhält man durch Auflösen einer vollkommen getrockneten Talgseife in dem gleichen Gewicht Alkohol bei sehr gelinder Wärme; die klare Flüssigkeit wird in Formen von Weissblech gegossen, in welchen die Masse erst nach längerer Zeit, wenn sie ganz trocken geworden, ihre voll-

kommene Durchsichtigkeit erhält. Diese Masse wird dann erst weiter behandelt und auf verschiedene Weise gefärbt, z. B. durch eine concentrirte alkoholische Lösung von Orseille roth, von Curcuma gelb. Solche Seifen haben zwar ein schönes Aussehen, sind aber im Uebrigen schlecht und nehmen zuletzt einen widrigen Geruch an.

Die allgemeinen Eigenschaften der Natron- und Kali-Seifen sind folgende. Sie lösen sich sowohl im Wasser, als im Alkohol, in grösserer Menge in der Wärme als in der Kälte; mit einer geringeren Menge von Wasser schwellen sie auf und erweichen sich. Beim Schütteln bildet das Seifenwasser einen starken Schaum. Die wässerigen Lösungen der Seifen werden durch fast alle Säuren (welche die sauren Fette ausscheiden), so wie durch alle Erd- und schwere Metall-Salze (welche unlösliche Seifen bilden) zersetzt. Bei Zusatz von vielem Wasser scheidet sich aus den Natron- und Kali-Seifen saures stearinsaures und margarinsaures Alkali aus, wobei ein Theil des Alkalis als kautistisches Alkali in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Aus der wässerigen Lösung der Natronseifen scheiden Natronsalze und aus der der Kaliseifen Kalisalze die Seife aus.

Eine gute harte (Natron) Seife ist weiss oder gelblich, hat einen schwach alkalischen, aber nicht scharfen oder salzigen Geschmack, fühlt sich trocken, nicht schlüpfrig oder fett an, ist in dünnen Scheiben durchscheinend, wenig schwerer als Wasser (daher sie auf concentrirten Laugen schwimmt), wird an der Luft nicht feucht, sondern trocknet immer mehr aus, ohne sich mit ausgewittertem Salz zu beschlagen. Eine solche Seife kann, wie bereits angeführt wurde, eine bedeutende Menge von Wasser aufnehmen, ohne viel von ihrer Festigkeit zu verlieren.

Die weiche Seife ist immer gefärbt, im Allgemeinen braun oder grün, und hat einen viel schärferen Geschmack als harte Seife. Ihre Consistenz soll, auch im heissen Som-

mer, die eines zähen Leims seyn. Im Wasser löst sie sich leicht auf, scheidet sich aber aus einer concentrirten Lauge von Kali in Klumpen aus und lässt sich dadurch von beigemengten Salzen reinigen.

Die allgemeinste Anwendung, die man von der gewöhnlichen Seife macht, ist bekanntlich die zum Waschen der Zeuge. Weiche Seife wäscht besser als harte Seife, sofern sie einen Ueberschuss von Kali enthält, greift aber eben desswegen das Zeug mehr an. Weiche Seife wird daher zum Waschen gröberer, harte zum Waschen feinerer Zeuge gebraucht. Die Seife kann natürlich Stoffe, die sie nicht aufzulösen und mit denen sie nicht einmal eine emulsionsartige Masse zu bilden vermag, vom Zeug nicht wegnehmen; sie wirkt hauptsächlich auf die Fettflecken, welche durch blosses Wasser nicht entfernt werden und zugleich machen, dass Stoffe, die im Wasser löslich sind, durch Waschen mit Wasser nicht fortgeschafft werden. Ausserdem löst die Seife noch andere Stoffe auf, die sich im Wasser nicht lösen. Die Wirkung der Seife beim Waschen erhellt aus folgenden Verhältnissen derselben.

1) Kaustisches Kali vermag blos so viel Fett zu verseifen, als es nachher (als saures Fett) zu neutralisiren vermag. Kocht man kaustisches Kali mit überschüssigem Fett und wenig Wasser, so bildet die entstandene Seife mit dem Ueberschuss des Fetts eine Emulsion, welche keine Fettflecken macht; viel kochendes Wasser zersetzt aber diese Masse in sich auflösende Seife und in unverändertes (nicht saures) Fett. Die Seife vermag daher, wenn sie in einer nicht zu grossen Menge Wasser gelöst ist, die Fette zwar nicht aufzulösen, aber mit denselben eine nicht fleckende Emulsion zu bilden.

2) Durch eine grosse Menge von Wasser wird die Seife in sich ausscheidendes saures Salz (saures margarinsäures oder stearinsäures und ölsaures Alkali) und in gelöst bleibendes freies Alkali zersetzt. Letzteres wirkt daher als kaustisches Alkali auf die Unreinigkeiten des Zeuges und zwar milder, als eine gleich verdünnte Lösung von kaustischem Alkali in Wasser, sofern es durch beigemengtes saures ölsaures Alkali gleichsam eingehüllt ist, welches sich erst nach längerer Zeit aus einer verdünnten

Seifenlösung wirklich ausscheidet. Wenn nun auf der einen Seite eine Lösung von reinem kaustischem Alkali in Wasser zu stark auf das Zeug einwirkt und dasselbe bei längerer Behandlung mürbe machen würde, so wirkt auf der andern Seite *kohlensaures* Alkali weit schwächer als Seife auf die Unreinigkeiten des Zeuges, weil die Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit Alkali viel schwieriger ausgetrieben wird, als die fetten Säuren, die sich schon bei der Verdünnung mit Wasser als saures Salz ausscheiden.

Zur Auflösung der Seife muss reines Wasser (Regenwasser) genommen werden. Wasser, welches doppelt-kohlensaures Alkali oder kohlensauren Kalk, oder Verbindungen von Kalk mit andern Säuren, überhaupt alkalische Erdsalze und wirkliche Erdsalze gelöst enthält, taugt um so weniger zum Waschen, je grösser die Menge solcher in ihm gelöster Substanzen ist. Das doppeltkohlensaure Alkali verwandelt das bei der Zersetzung der Seife freiwerdende Alkali in einfach-kohlensaures Alkali; die Erdsalze zersetzen die Seife in eine unlösliche Erdseife, die mit Fetten keine Emulsion bildet und in ein neutrales alkalisches Salz, welches auch keine Wirkung auf die Unreinigkeiten des Zeugs ausüben kann. — Uebrigens muss man das mit Seife behandelte Zeug längere Zeit mit Wasser abspühlen, um die sauren Salze (margarin- und ölsaures Alkali u. s. f.), welche sich auf dasselbe niedergeschlagen haben, zu entfernen; namentlich macht das schleimige saure ölsaure Alkali diese Behandlung nöthig, weil sonst das Zeug einen Geruch nach Seife behalten würde.

Die *Bleipflaster* sind wahre Bleiseifen (margarin- und ölsaures Bleioxyd), die durch Erhitzen von Bleioxyd mit einem nicht trocknenden fetten Oel (am besten Baumöl) oder Schweineschmalz und wenig Wasser dargestellt werden. Die Saponification geht mit Bleioxyd leichter als mit kohlensaurem Bleioxyd (Bleiweiss) von statten, weil in letzterem Falle die Affinität der Kohlensäure, welche ausgetrieben wird, überwunden werden muss. Zusatz von etwas Wasser ist durchaus nothwendig, denn ohne Wasser kann sich das Fett nicht verseifen (vergl. S. 1449 ff.). Die Bereitung des Bleiweisspflasters wird durch Zusatz von Bleioxyd bedeutend abgekürzt. Man kocht zuerst das

Oel (54 Th.) mit Bleioxyd (12 Th.), und setzt dann das Bleiweiss (84 Th.) nach und nach zu. Das Glycerin, welches bei der Bereitung dieser Pflaster gebildet wird, bleibt im zugesetzten Wasser gelöst. Das aus blossem Bleioxyd und Fett bereitete Pflaster führt den Namen *emplastrum lithargyrii*, *emplastrum diachylon simplex*; man kann es durch Zersetzung einer im Wasser gelösten Oelseife mittelst basisch-essigsauren Bleioxyds (Bleiessig) erhalten.

Elaïdin und Elaïdinsäure, Palmin und Palminsäure.

Ich habe noch eine merkwürdige Metamorphose zu erwähnen, welche mehrere fette Substanzen unter dem Einfluss von salpetriger oder schwefliger Säure, ja selbst von Salpetersäure erleiden. Am schnellsten bringt diese Wirkung die salpetrige Säure hervor; für die Theorie der Wirkung ist es aber wichtig, dass sie auch durch schweflige Säure und Salpetersäure hervorgebracht werden kann.

Die nicht trocknenden Oele, wie Baumöl, Mandelöl, Haselnussöl, Repsöl u. s. f., so wie die gewöhnlichen thierischen Fette, wie Schweineschmalz u. s. f., nicht aber die trocknenden Oele, wie Wallnussöl, Mohnöl, Leinöl, Hanföl, sind dieser Metamorphose fähig, welche darin besteht, dass das Fett, wenn es ein flüssiges Fett ist, erstarrt, und wenn es selbst fest ist, wie z. B. das Stearin des Schweineschmalzes, an Consistenz zunimmt. Die Substanz, in welche sich alle diese genannten Fette metamorphosiren, scheint immer von der gleichen Natur zu seyn; Boudet hat sie *Elaïdin* genannt.

Das auch in andern Beziehungen von den übrigen Fetten so sehr abweichende Ricinusöl erstarrt zwar ebenfalls, es bildet sich aber eine von dem Elaïdin verschiedene Substanz, welche Boudet *Palmin* genannt hat (weil das Ricinusöl auch den Namen Palmöl führt).

Man erhält nach Boudet das Elaïdin auf folgende Weise. Man destillirt 1 Th. salpetersaures Bleioxyd in einer

Retorte, und lässt das Destillat (salpetrige Säure) in eine Vorlage treten, in welche man einen Theil Salpetersäure von 1.35 spec. Gewicht vorgeschlagen hat. Von der so erhaltenen salpetrigen Salpetersäure nimmt man 2 bis 12 Theile (4 Th. der gemischten Säure enthalten 1 Th. wasserfreie salpetrige Säure) auf 100 Th. Baumöl, schüttelt die Säure und das Oel von Zeit zu Zeit, bis letzteres zu erstarren beginnt, worauf man es in Ruhe lässt, bis es völlig erstarrt ist. Die gelbe Masse wird mit Alkohol von 0.833 erhitzt, welcher sie entfärbt, der Alkohol abgegossen und die getrocknete Masse zwischen Fliesspapier ausgepresst, welches eine geringe Menge eines flüssigen Oels aufnimmt, das Boudet nicht weiter untersucht hat. Die ausgepresste Masse ist reines Elaïdin.

Die Zeit, in welcher die Erstarrung der Oele eintritt, ist sehr verschieden theils nach Verschiedenheit der Oele (bei gleicher relativer Menge von Oel und Säure und gleichen übrigen Umständen), theils nach Verschiedenheit der Quantität der Säure. In ersterer Beziehung wurden die Versuche mit 100 Granen von jedem Oel, welchen 12 Grane einer Mischung von Salpetersäure und salpetriger Säure zugesetzt wurden, die 3 Grane wasserfreie salpetrige Säure enthielt, bei $+17^{\circ}$ angestellt. Acajounussöl erstarrte in 43 Minuten, Baumöl in 73, Haselnussöl in 103, Mandelöl in 160 und Repsöl in 2400 Minuten. In letzterer Beziehung wurden die Versuche mit Baumöl und einem Gemisch von 1 Th. salpetriger Säure mit 3 Th. Salpetersäure (die Salpetersäure wird zugesetzt, um die Flüchtigkeit der salpetrigen Säure zu vermindern) angestellt.

Baumöl	Salpetrige Säure	Zur Hervorbringung der Erstarrung erforderliche Zeit
100 Grane	$\frac{1}{33}$	70 Minuten
— —	$\frac{1}{50}$	78 —
— —	$\frac{1}{75}$	84 —
— —	$\frac{1}{100}$	130 —
— —	$\frac{1}{200}$	435 Minut. oder $7\frac{1}{4}$ Stunden
— —	$\frac{1}{400}$	keine Wirkung

Das Elaïdin ist weiss, fettartig, schmilzt bei 36° , röthet nicht Lacmus und ist im Wasser unlöslich. Kochender Alkohol von 0.8935 löst $\frac{1}{2}$ Procent, welches beim Erkalten der Flüssigkeit dieselbe trübt, ohne zu krystallisiren. In Aether ist es nach allen Verhältnissen löslich. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt: die erste Hälfte des Destillats ist gelblich, erstarrt beim Erkalten butterartig und besteht aus Brandölen und Elaïdinsäure, welche auch bei der Saponification des Elaïdins gebildet wird. Die zweite Hälfte besteht aus einer dunkler gefärbten Flüssigkeit, welche Benzoësäure (?) enthält, und es bleibt wenig Kohle zurück. Alkalien färben das reine Elaïdin nicht, sondern verseifen es, wobei Elaïdinsäure und Glycerin gebildet wird. Der Farbstoff des unreinen Elaïdins, d. h. des Elaïdins vor seiner Behandlung mit Alkohol, wird durch Alkalien ziegelroth gefärbt.

Elaïdinsäure. 4 Th. Elaïdin werden durch 1 Th. Kali- oder Natron-Hydrat und 2 Th. Wasser verseift. Die Verseifung erfolgt leicht, die gebildete Seife ist, besonders in warmem Wasser, löslich, scheidet sich aber beim Sättigen der Lösung mit Kochsalz aus. Man versetzt die in warmem Wasser gelöste Seife mit überschüssiger Salzsäure, welche die fette Elaïdinsäure in Form eines Oels ausscheidet, das beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse er-

starrt. Aus der ersten Hälfte des Destillats des Elaïdins erhält man diese Säure durch Auspressen desselben zwischen Fliesspapier, welches das Brandöl aufnimmt, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Krystallisiren.

Die Elaïdinsäure bildet kleine, glänzende, der Borsäure ähnliche Schuppen, die aus 1 At. hypothetisch wasserfreier Säure und 1 At. Wasser bestehen, welches nur durch Basen abgeschieden werden kann. Sie schmilzt bei 44° , röthet stark feuchtes Lacomspapier. Sie lässt sich dem grössten Theil nach unverändert überdestilliren. Alkohol von 0.833 und noch stärkerer, so wie Aether lassen sich mit dieser Säure nach allen Verhältnissen mischen. Sie zersetzt in der Wärme die kohlen sauren Salze. Man erhält das elaïdinsaure Kali oder Natron durch Digestion der Säure mit überschüssigem kohlen saurem Alkali, Abdampfen und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol von 0.82; aus der gesättigten Lösung schießt das Salz beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen an. Auch in kochendem Wasser sind diese elaïdinsauren Alkalien leicht löslich und krystallisiren daraus beim Erkalten in Nadeln. Das Bittererde-, Bleioxyd-, Quecksilberoxyd- und Silberoxyd-Salz sind im Wasser unlöslich.

Palmin. Aus Ricinusöl wird das Palmin auf dieselbe Weise erhalten, wie das Elaïdin aus Baumöl, nur erfordert es zu seiner Bildung eine ungefähr 8 mal so lange Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Oel. Es kann durch Auflösen in kochendem Alkohol gereinigt werden, aus welchem es sich beim Erkalten in opalartigen, nicht krystallinischen Körnern, die sich auspressen lassen, absetzt. Das Palmin ist vollkommen weiss, von wachsartigem Bruch, schmilzt bei $+66^{\circ}$, wird mit der Zeit hart und brüchig wie Glas und harzartig. Sein Geruch ist eigenthümlich und wird besonders beim Kochen mit Wasser merkbar, wobei sogar ein aromatisches Wasser überdestillirt, aus welchem sich jedoch keine Spur von flüchtigem Oel ausscheiden lässt.

In Alkohol, zumal in kochendem, so wie in Aether ist das Palmin leicht löslich. Bei der Destillation liefert es keine Palminsäure, sondern ähnliche Producte wie das Ricinusöl selbst (vergl. S. 1477 ff.). Zuerst geht ein bräunliches Oel über, welches mit Wasser destillirt dasselbe flüchtige Oel gibt, das man durch Destillation des Ricinusöls selbst erhält; auf dem Wasser bleibt ein saures, nicht weiter untersuchtes Fett zurück, welches nicht die Eigenschaften der Palminsäure hat. Später bläht sich die Masse in der Retorte auf und hat dann dieselbe Natur, wie die bei der Destillation des Ricinusöls gebildete aufgeblähte Masse.

Palminsäure. Mit kaustischem Kali verseift sich das Palmin leicht unter starker Entwicklung des ihm eigenthümlichen Geruchs und Bildung von Glycerin und Palminsäure; die Seife ist in Alkohol und Wasser löslich und lässt sich aus letzterer Lösung durch Kochsalz ausscheiden. Wird die Lösung derselben in kochendem Wasser mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so wird die Palminsäure ausgeschieden, als eine nach dem Erkalten krystallinische Masse; man reinigt sie, indem man sie zwischen Fliesspapier presst und aus Alkohol krystallisiren lässt. Die reine Säure krystallisirt in seidenglänzenden, sternförmigen Nadeln, schmilzt bei $+ 50^{\circ}$, zersetzt sich bei der Destillation dem grössten Theil nach und verwandelt sich in dasselbe flüchtige Oel, welches man bei der Destillation des Palmins erhält, löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether: Alkohol von 0.916 löst bei $+ 50^{\circ}$ $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Säure auf. Sie röthet stark Lacmuspapier und zersetzt in der Wärme die kohlen-sauren Alkalien. Die krystallisirte Säure besteht aus 1 At. Säure und 1 At. Wasser. Die neutralen Verbindungen der Palminsäure mit Alkalien werden wie die elaidinsäuren bereitet; sie krystallisiren nicht und reagiren alkalisch; als saure Salze erhält man sie aus einer Lösung

in Alkohol krystallisirt. Die übrigen Salze dieser Säure sind in kochendem Alkohol mehr oder weniger löslich, und lassen sich daraus besser durch freiwillige Verdunstung als durch Abkühlen der gesättigten Lösung erhalten. Das Silbersalz ist in Alkohol und Wasser unlöslich, wird aber von Ammoniak gelöst.

Auf welche Weise die Metamorphose der nicht trocknenden Oele und der gewöhnlichen thierischen Fette überhaupt in Elaëdin, und des Ricinusöls in Palmin erfolge, ist noch nicht gehörig ausgemittelt.

Dass die Säure selbst zur Bildung des neuen Products materiell nichts beitrage, macht schon die sehr geringe Menge von Säure wahrscheinlich, welche hierzu erfordert wird. Ein halbes Procent salpetrige Säure verwandelt das Baumöl ebenso gut in Elaëdin, wie 3 Procente, nur wird im ersten Fall eine längere Zeit hierzu erfordert. Da ferner auch schweflige Säure diese Wirkung hervorbringt (die Wirkung dieser Säure auf Baumöl hat zwar Boudet nicht untersucht, aber gezeigt, dass sie Ricinusöl in Palmin verwandelt), so kann Stickstoff kein Bestandtheil des Elaëdins und Palmins seyn. Ebenso wenig kann die Bildung dieser Körper auf einer Oxydation oder Desoxydation beruhen, denn es wird weder Schwefel ausgeschieden, noch Schwefelsäure gebildet, abgesehen davon, dass eine Oxydation durch schweflige Säure, so wie eine Desoxydation durch salpetrige Säure an sich ganz unwahrscheinlich ist. Boudet vergleicht daher die Wirkung dieser Säuren auf fette Substanzen mit derjenigen, durch welche Stärkmehl mittelst Schwefelsäure und einiger anderer Säuren in Gummi und Zucker verwandelt wird, wobei das Endresultat ebenfalls das gleiche ist, die Menge der Säure mag grösser oder geringer seyn, und nur durch die Anwendung einer geringeren Menge von Säure verzögert wird. Es ist jedoch klar, dass

wenn verschiedene fette Substanzen, die sich in Elaïdin metamorphosiren, wirklich verschieden zusammengesetzt seyn sollten (was noch nicht genügend erwiesen ist), entweder das Elaïdin nicht immer identisch seyn könnte, oder ausser demselben noch ein oder mehrere andere Producte gebildet werden müssten. Dann würde die Menge und die Natur der oben erwähnten öligen Substanz, welche sich vom Elaïdin mittelst Fliesspapier auspressen lässt, Aufschluss geben.

Die Veranlassung zu diesen Untersuchungen über das Elaïdin und Palmin gab die Entdeckung Poutet's, dass reines Baumöl mit einer kalt bereiteten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt, nach einer gewissen Zeit erstarrt, dass aber ein mit gewissen andern Oelen, namentlich Mohnöl, verfälschtes Baumöl langsamer und weniger vollständig erstarrt.

Boudet zeigte dann, dass diese Wirkung blos von einer gewissen Menge salpetriger Säure abzuleiten ist, die in dem Quecksilbersalz enthalten ist, und dass sie mit Entfernung dieser zerstört wird, kurz dass das Quecksilbersalz an sich keinen Theil daran hat. Wenn auch nach den Versuchen von Boudet die Salpetersäure selbst und die schweflige Säure die Oele gleichfalls erstarren machen, so ist doch ihre Wirkung viel langsamer als die der salpetrigen Säure.

Färbende Substanzen.

Die organischen färbenden Substanzen zeigen in Absicht auf chemische Verhältnisse sehr grosse Verschiedenheiten von einander und würden daher in sehr verschiedene Abtheilungen eingereiht werden müssen, wenn man sie nach chemischen Analogieen classificiren wollte. Einige sind extractivstoffartiger, andere harziger Natur; noch andere aber, namentlich der Indig, zeigen so eigenthümliche Verhältnisse, dass man sie mit keiner andern organischen Substanz vergleichen kann. Da jedoch das Gefärbtseyn dieser Substanzen diejenige Eigenschaft ist, welche am meisten