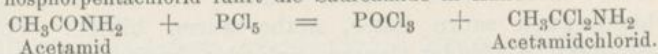
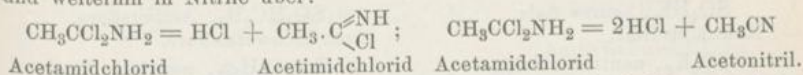


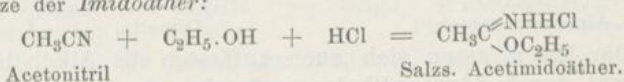
Phosphorpentachlorid führt die Säureamide in Amidchloride über:



Die Amidchloride spalten leicht Salzsäure ab und gehen in Imidchloride und weiterhin in Nitrile über:

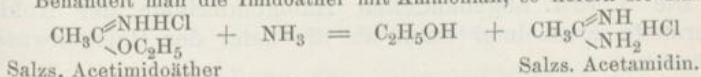


Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine abgekühlte ätherische Lösung molekularer Mengen eines Nitrils und eines Alkohols entstehen salzsaure Salze der *Imidoäther*:



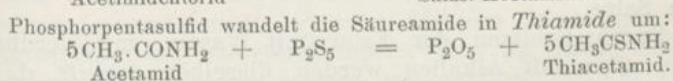
Salzsaure Formimidoäther, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{NHHCl} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, aus Blausäure, Alkohol und Salzsäure, zerfällt mit Alkohol in Orthoameisensäureester und Salmiak.

Behandelt man die Imidoäther mit Ammoniak, so liefern sie **Amidine**:

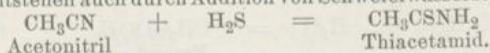


Amidine entstehen ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf die Imidchloride: $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{HCl}$

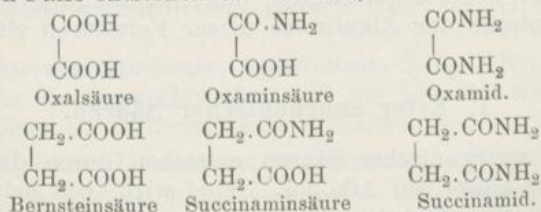
Acetimidchlorid Salzs. Acetamidin.



Diese entstehen auch durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Nitrile:



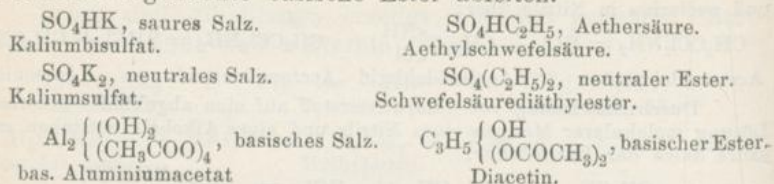
In den zwei- und mehrbasischen Säuren kann der Ersatz der Hydroxyle in den Carboxylen ganz, oder nur teilweise erfolgen. Im ersteren Falle entstehen Säureamide, in letzterem *Aminsäuren*:



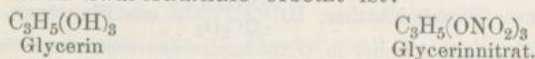
N. Aethersäuren und Ester.

Wie bei der Salzbildung die typischen Wasserstoffatome der Säuren durch Metalle ersetzt werden, so lassen sich dieselben auch durch Alkoholradikale substituieren. Dadurch entstehen von einbasischen Säuren neutrale zusammengesetzte Aether

oder Ester, mehrbasische Säuren können, den sauren Salzen entsprechend, auch saure Ester, Aethersäuren bilden. Von den mehratomigen Alkoholen lassen sich den basischen Salzen entsprechende sogenannte basische Ester ableiten.



Die Ester lassen sich auch auffassen als Alkohole, deren Hydroxyl durch Säureradikale ersetzt ist:



Die S. 46 ff. abgehandelten Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe erscheinen dann als die Ester der Halogenwasserstoffsäuren.

Die neutralen Ester sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, meistens destillierbar, die Aethersäuren oder Estersäuren sind in Wasser löslich, nicht destillierbar und bilden mit Basen Salze.

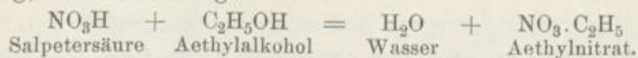
Durch Erhitzen der Ester mit Wasser, mit verdünnten Säuren oder mit Alkalien werden dieselben *verseift*, d. h. in Säure und Alkohol gespalten:



Der Vorgang wird *Verseifung* genannt von den *Seifen*, welche, wie S. 156 erörtert ist, durch Kochen der Fette, der Glycerinester höherer Fettsäuren, mit Alkalilauge entstehen und welche Gemische der Alkalisalze dieser Fettsäuren sind.

I. Ester anorganischer Säuren.

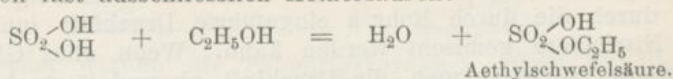
Ester anorganischer Säuren entstehen durch direkte Einwirkung von Säure auf Alkohol. Dabei wird, wie bei der Salzbildung, Wasser erzeugt:



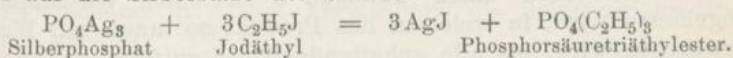
Da Wasser verseifend auf Ester wirkt, so entsteht niemals aus molekularen Mengen Alkohol und Säure quantitativ der Ester, sondern es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, so dass eine bestimmte Menge Ester und Wasser entsteht und eine bestimmte Menge Alkohol und Säure unverändert bleiben. Ueber-

schuss an Alkohol oder an Säure erhöhen die Menge des entstehenden Esters.

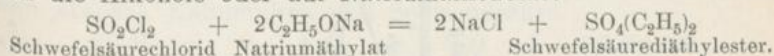
Die mehrbasischen anorganischen Säuren liefern bei der Reaktion fast ausschliesslich Aethersäuren:



Die Ester entstehen ferner bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Silbersalze der Säuren:

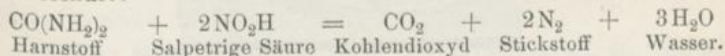


Man erhält sie ferner durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkohole oder auf Natriumalkoholat:



1. Salpetersäureester.

Bei der Darstellung der Salpetersäureester aus Alkohol und Salpetersäure muss man Harnstoff zusetzen, um die nebenproduktlich entstehende salpetrige Säure zu beseitigen, da diese einerseits eine Verunreinigung mit Salpetrigsäureester zur Folge haben würde, andererseits grössere Mengen salpetriger Säure die Zersetzung der Salpetersäureester derartig katalytisch beschleunigen, dass dieselbe alsdann mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft:



Die Salpetersäureester können durch Erhitzen und durch Schlag zur Explosion gebracht werden.

Salpetersäuremethylester, Methylnitrat, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$, siedet bei 60° .

Salpetersäureäthylester, Aethylnitrat, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$, siedet bei 86° , besitzt das spez. Gewicht 1,112 bei 15° und wird von Zinn und Salzsäure zu Hydroxylamin reduziert.

Salpetersäureglycerinester, Nitroglycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$.

Geschichtliches. Nitroglycerin wurde 1847 von *Sobrero* entdeckt. Die Herstellung des Dynamits lehrte 1862 *Alfred Nobel* — Aufsaugen von 75% Nitroglycerin in 25% Kieselguhr. — Derselbe zeigte 1878, dass man aus 90% Nitroglycerin und 10% Nitrocellulose die Sprenggelatine erhält.

Bei der Darstellung des Nitroglycerins in den Sprengstofffabriken wird ein Bleigefäss (Fig. 17), welches in einem mit Wasser gefüllten Holzbottich steht, mit einem Gemenge von 450 kgr konzentrierter Schwefelsäure und 250 kgr konzentrierter Salpetersäure beschickt. In diese Nitrirsäure lässt man langsam

100 kgr Glycerin zufließen. Dabei steigt die Temperatur, welche durch das den Holzbottich, sowie die Bleikühlschlange durchströmende Kühlwasser auf 30° gehalten wird. Das zufließende Glycerin ist noch etwas wärmer, damit es dünnflüssiger wird und durch die durch Rohr a eingeführte Druckluft innig mit der Nitrirsäure gemischt werden kann. Wenn alles Glycerin zugesetzt ist, stellt man die Druckluft ab und lässt absetzen. Es bilden sich zwei Schichten, deren untere, aus Nitroglycerin bestehende, durch einen Tonhahn S in einen Waschapparat abgelassen wird, in welchem das Produkt so lange mit Wasser gewaschen wird, bis alle anhaftende Säure entfernt ist.

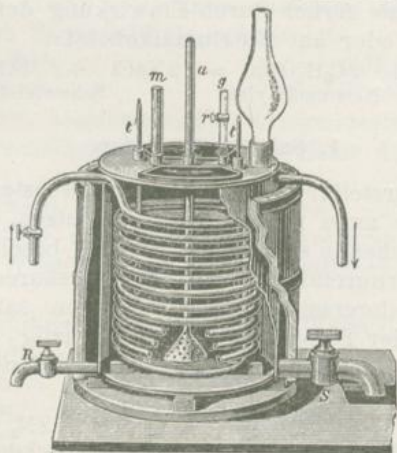


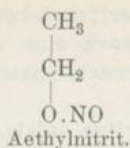
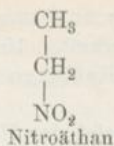
Fig. 17.

Nitroglycerin ist ein farbloses Oel, welches das spezifische Gewicht 1,6 besitzt, bei -20° krystallinisch erstarrt und süßlich schmeckt. In Wasser ist es nicht löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Methylalkohol und Aether. Beim raschen Erhitzen und durch Stoss *explodiert es äusserst heftig*.

Nitroglycerin wird in Form einer einprozentigen weingeistigen Lösung als **Nitroglycerinum**, **Glonocinum** arzneilich angewendet. Die Hauptmenge des Nitroglycerins, von dem 1899 in Deutschland über 10000 Tonnen dargestellt wurden, dient zur Herstellung von Dynamit, Sprenggelatine, Gelatinedynamit und rauchlosem Pulver.

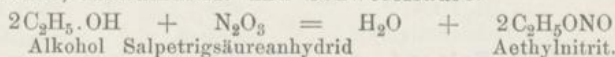
2. Salpetrigsäureester.

Die Salpetrigsäureester sind isomer mit den *Nitroethanen*. Bei diesen ist die Nitrogruppe NO_2 durch das Stickstoffatom an den Kohlenstoffkern gebunden, bei den Salpetrigsäureestern vermittelt Sauerstoff die Bindung der NO-Gruppe.



Daher werden die Salpetrigsäureester durch Alkalilauge verseift, die Nitroethane sind gegen dies Reagens beständig. Durch nascierenden Wasserstoff, Zinn und Salzsäure, werden die Nitroethane in Amine verwandelt, die Salpetrigsäureester werden verseift.

Die Salpetrigsäureester entstehen durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf die Alkohole oder durch Destillation von Alkohol, Kaliumnitrit und Schwefelsäure.



Nitroethane entstehen beispielsweise, neben den isomeren Salpetrigsäureestern, bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbernitrit:



Nitromethan, CH_3NO_2 , siedet bei 101° .

Nitroäthan, $\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{NO}_2$, " " 113° .

Nitropropan, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NO}_2$, " " 130° u. s. w.

Salpetrigsäuremethylester, **Methylnitrit**, $\text{CH}_3.\text{O.NO}$, siedet bei -12° .

Salpetrigsäureäthylester, **Aethylnitrit**, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{O.NO}$, besitzt das spez. Gewicht 0,947 bei 15° und siedet bei 16° .

Spiritus aetheris nitrosi, versüsster Salpetergeist, ist wesentlich eine alkoholische Lösung von Aethylnitrit, Aldehyd, Essigester und den Zersetzungs- bezüglich Oxydationsprodukten dieser Stoffe. Zu seiner Darstellung werden 3 T. Salpetersäure mit 5 T. Weingeist vorsichtig überschichtet und zwei Tage ohne Umschütteln beiseite gesetzt. Dann unterwirft man das Gemisch aus einer Glasretorte auf dem Wasserbade der Destillation und fängt das Destillat in 5 T. Weingeist auf. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch etwas übergeht, aber unterbrochen, sobald rotgelbe Dämpfe in der Retorte auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisiert, nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rektifiziert und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, die 2 T. Weingeist enthält. Man destilliert so lange, bis das Gesamtgewicht der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit 8 T. beträgt.

Das Präparat ist eine klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit, welche angenehm, ätherisch riecht und süßlich-brennend schmeckt. Es ist völlig flüchtig, mischt sich klar mit Wasser und besitzt das spez. Gewicht 0,840—0,850. Versüsster Salpetergeist gibt beim Ver-

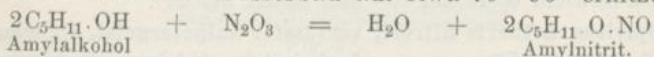
mischen mit einer frisch bereiteten konzentrierten Auflösung von Ferrosulfat in Salzsäure eine schwarzbraune Flüssigkeit. 10 cc des Präparates sollen nach Zusatz von 0,2 cc Normal-Kalilauge nicht sauer reagieren.

Nitri spiritus dulcis, versüsster Salpetergeist der Homöopathen, wird erhalten, indem man 40 T. reine Salpetersäure (1,18), 40 T. starken Weingeist und 40 T. destilliertes Wasser nacheinander in eine Retorte eingefüllt, in welche man zugleich 5 T. Kupferblech tut. Von dieser Mischung werden 40 T. im Sandbade überdestilliert. Das Destillat, durch Kalkmilch zuvor entsäuert, wird nochmals rektifiziert. Dabei werden 20 T. Destillat gesammelt und mit der gleichen Gewichtsmenge starkem Weingeist gemischt. Diese farblose, säurefreie Flüssigkeit hat das spez. Gewicht 0,836—0,840.

Amylnitrit, Salpetrigsäureisoamylester, $C_5H_{11} \cdot O \cdot NO$.

Molekulargewicht = 117,15.

In einem Rundkolben von etwa 300 cc Inhalt übergiesst man erbsengrosse Stücke von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure (1,3), unterstützt die durch Erhitzen eingeleitete Einwirkung zeitweise durch gelindes Erwärmen, leitet das Salpetrigsäureanhydrid durch eine kalt gehaltene, leere Waschflasche, in welcher die mitgerissene Salpetersäure sich kondensiert und lässt es nun in Gährungsamylalkohol treten, der in einer Retorte auf dem Wasserbad auf etwa 70—90° erhitzt wird.



Nach Vollendung der Reaktion entsäuert man rasch mittels gebrannter Magnesia oder verdünnter Natriumcarbonatlösung, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert aus dem Wasserbade. Aus dem zwischen 90 und 100° übergehenden Destillat lässt sich durch nochmalige Fraktionierung das bei 96° destillierende Amylnitrit gewinnen.

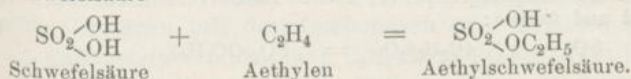
Amylnitrit, Amylium nitrosum, ist eine klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem fruchtartigem Geruche, von brennendem, gewürzhaftem Geschmack. Es ist in Wasser kaum löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, siedet bei 96°, verbrennt angezündet mit gelber, leuchtender, russender Flamme und besitzt das spez. Gewicht 0,902.

5 cc Amylnitrit mit 1 cc Wasser und 0,1 cc Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, dürfen die alkalische Reaktion der Mischung nicht aufheben, andernfalls ist zu viel Säure vorhanden. Wird 1 cc Amylnitrit mit einer Mischung aus 1,5 cc Silbernitratlösung, 1,5 cc Weingeist und

einigen Tropfen Ammoniak gelinde erwärmt, so darf keine Bräunung oder Schwärzung auftreten (Valeraldehyd). Auf 0° abgekühlt, darf sich der Ester nicht trüben; dies tut wasserhaltiges Amylnitrit.

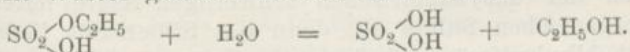
3. Schwefelsäureester.

Aetherschwefelsäuren, die sauren Ester der Schwefelsäure, entstehen beim Vermischen von Alkoholen mit konzentrierter Schwefelsäure und durch Vereinigung der Olefine mit konzentrierter Schwefelsäure:

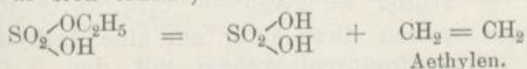


Sie werden von der nach S. 230 unverändert gebliebenen Schwefelsäure mit Hilfe von Baryumcarbonat oder Bleiweiss getrennt — ihre Baryum- und Bleisalze sind löslich — und aus diesen Salzen wird mittels verdünnter Schwefelsäure bezüglich Schwefelwasserstoff der Ester abgeschieden. Es sind dicke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether nicht lösliche, nicht destillierbare Flüssigkeiten, manche auch krystallisierbare Stoffe. Sie reagieren stark sauer und bilden krystallisierbare Salze.

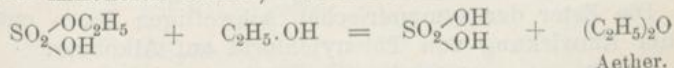
Mit Wasser gekocht werden sie verseift:



Für sich erhitzt, liefern sie Olefine:

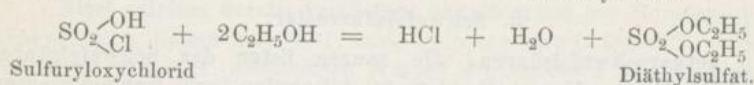
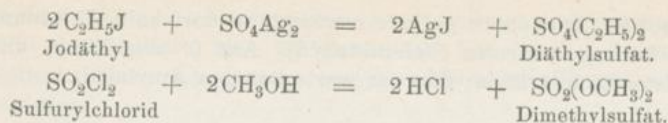


Mit Alkoholen erhitzt, bilden sie Aether:



Aethylschwefelsäure, $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, entsteht beim Vermischen von 1 T. Alkohol mit 2 T. konzentrierter Schwefelsäure. Sie ist in der *Mixtura sulfurica acida* enthalten. Die Mischung wird zur Erzielung des Bildungsgleichgewichts mehrere Stunden erwärmt, dann mit Baryumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat liefert Krystalle des Baryumsalzes $(\text{SO}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die neutralen Schwefelsäureester entstehen aus Jodalkyl und Silbersulfat, wie auch aus Sulfurylchlorid oder Sulfuryloxychlorid und Alkohol:



Die neutralen Schwefelsäureester sind farblose, schwere, pfeffermünzähnlich riechende, fast unzerstört siedende Flüssigkeiten, welche als Alkylierungsmittel verwendet werden.

Schwefelsäuredimethylester, $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$, siedet bei 188° , **Schwefelsäurediäthylester**, $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, bei 208° . Letzterer entsteht auch aus Schwefeltrioxyd und Aether:



4. Schwefligsäureester.

Die Ester der schwefligen Säure leiten sich theils von der symmetrischen, theils von der unsymmetrischen schwefligen Säure ab.

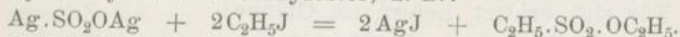


Symmetrische schweflige Säure



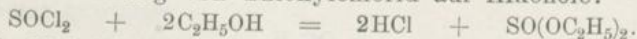
Unsymmetrische schweflige Säure.

Von der unsymmetrischen schwefligen Säure leiten sich die anorganischen Sulfite ab, denn das Silbersulfit liefert mit Jodalkyl Alkylsulfosäurealkylester, z. B.:



Mit Kalilauge spalten diese Ester nur eine Aethylgruppe ab und liefern Alkylsulfosäuren, welche mit den S. 89 besprochenen Oxydationsprodukten der Merkaptane identisch sind.

Die Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkohole:



Der Methylester, $\text{SO}(\text{OCH}_3)_2$, siedet bei 121° , der Aethylester, $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, bei 161° . Mischt man diesen mit einer verdünnten Lösung von 1 Mol. KOH, so krystallisiert das Kaliumsalz der unbeständigen symmetrischen äthyl-

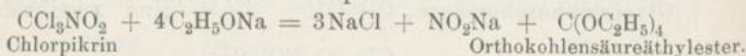
schwefligen Säure, $\text{SO} \begin{array}{l} \text{OK} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, in glänzenden Schuppen heraus.

5. Phosphorsäureester.

Die Phosphorsäure vermag als dreibasische Säure drei Reihen von Estern, zwei saure und einen neutralen, zu bilden.

thetischen Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure, $\text{CO}(\text{OH})_2$, ab.

Orthokohlensäureäthylester, $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, eine ätherisch riechende, bei 158° siedende Flüssigkeit, entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chlorpikrin:



Chlorpikrin, Nitrochloroform, CCl_3NO_2 , entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Chloroform oder von Chlorkalk auf Pikrinsäure. Es ist eine bei 112° siedende Flüssigkeit von sehr stechem, zu Tränen reizendem Geruch.

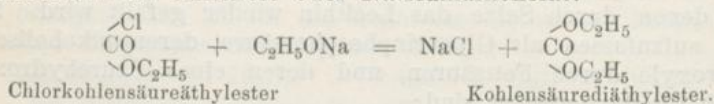
Alkylkohlensäuren sind im freien Zustande nicht beständig, sie entstehen bei der Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf die Alkohole. Salze derselben entstehen beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoholische Lösung von Natriumalkoholat.

Aethylkohlensaures Kalium, $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OK} \end{matrix}$, scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, wenn man Kohlendioxyd in alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat einleitet.

Die neutralen Ester der Metakohlensäure entstehen bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbercarbonat:



Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Alkohole oder Natriumalkoholat:



Die neutralen Kohlensäureester sind farblose, in Wasser leicht lösliche, ätherisch riechende Flüssigkeiten.

Kohlensäuredimethylester, $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$, siedet bei 91° .

Kohlensäurediäthylester, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, " " 126° .

Chlorkohlensäureester, Chlorameisensäureester, entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Alkohol:



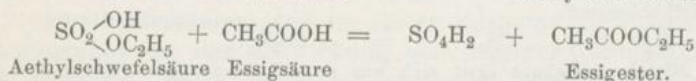
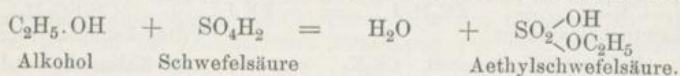
Es sind flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreiem Alkohol erhitzt, bilden sie neutrale Kohlensäureester, mit Ammoniak Urethane, Ester der Amidokohlensäure:



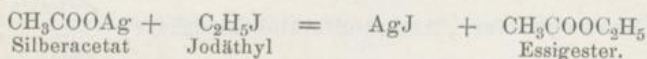
II. Ester organischer Säuren.

Die Ester der organischen Säuren zeigen mit denen der anorganischen Säuren in ihren Bildungsweisen und Eigenschaften weitgehende Uebereinstimmung. Sie entstehen:

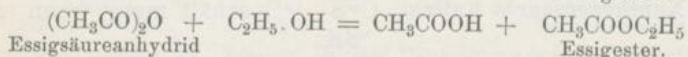
1. Durch Destillation von Alkohol und Schwefelsäure mit der zu esterifizierenden Säure oder mit einem Salze derselben:



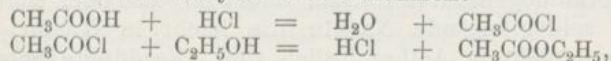
2. Durch Erhitzen der Alkyljodide mit dem Silbersalz der Säure:



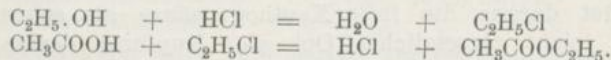
3. Durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Alkohole:



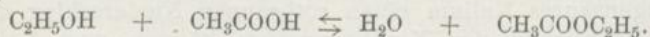
4. Durch Sättigen eines Gemisches von absolutem Alkohol und wasserfreier Säure mit trockenem Salzsäuregas. Nach einiger Zeit giesst man in Wasser, wobei der entstandene Ester sich abscheidet. Man kann dabei eine intermediäre Bildung von Säurechlorid oder von Alkylchlorid annehmen:



oder:



Der Prozess der Esterbildung ist eine umkehrbare bimolekulare Reaktion, welche daher ebenso, wie S. 230 u. 235 für die Aethylschwefelsäure erörtert wurde, zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den vier Stoffen Alkohol, Säure, Ester und Wasser führt:



Ein Ueberschuss an Säure oder an Alkohol nähert die Ausbeute an Ester der möglichen Grenze. Steigerung der Temperatur erhöht zwar die Geschwindigkeit sowohl der Esterbildung, wie der Verseifung, verschiebt aber die Gleichgewichts-

grenze nicht erheblich. Bei der Verseifung der Ester wirken Säuren lediglich katalytisch, denn diese erfolgt nach der Gleichung:



Der Zusatz der Säure erhöht also die Verseifungsgeschwindigkeit gegenüber reinem Wasser. Weit grösser ist aber die Verseifungsgeschwindigkeit bei Anwendung der Basen; bei diesen ist ferner die Verseifungsgeschwindigkeit abhängig von der Grösse der elektrolytischen Dissoziation. Ammoniakflüssigkeit verseift viel langsamer, als eine äquimolekulare Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd. Die Geschwindigkeit der Esterverseifung ist proportional der Konzentration der vorhandenen Hydroxylionen bezüglich Wasserstoffionen. Die Bestimmung dieser Verseifungsgeschwindigkeit kann man daher benutzen, um den Grad der Hydrolyse bei Salzen, wie Cyankalium, Borax, den Alkalicarbonaten oder um die Wasserstoffionisation bei sauren Salzen, wie Kaliumbisulfat zu messen.

Bei der Kalkverseifung der Fette (S. 84) erzielt man vollständige Verseifung, obwohl man bei weitem nicht ein Äquivalent Säure verwendet, weil die höheren Fettsäuren sehr schwache Säuren sind. Deshalb sind ihre Salze weitgehend hydrolytisch gespalten und die Flüssigkeit enthält trotz des Ueberschusses an freier Fettsäure stets freies Alkali, d. h. Hydroxylion, welches die Verseifung bewirkt.

Die kohlenstoffärmeren Glieder der Ester sind farblose, neutrale, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die kohlenstoffreicheren sind fest, krystallinisch. Viele besitzen einen angenehmen eigentümlichen Geruch. In Wasser sind sie wenig löslich, leicht lösen sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform und ätherischen Oelen.

Ameisensäureäthylester, HCOOC_2H_5 , siedet bei 55° und dient als Rum-äther.

Essigsäuremethylester, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, siedet bei $57,5^\circ$. Es findet sich im rohen Holzgeist.

Essigsäureäthylester siehe unten.

Essigsäureisoamylester, $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, aus Gährungsamylalkohol, siedet bei 148° . Er dient als Birnenäther, pear oil.

Buttersäureäthylester, Ananasäther, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, siedet bei $120,9^\circ$.

Isovaleriansäureisoamylester, Apfeläther, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, siedet bei 188° .

Kokosäther, Cognacäther, ist ein Gemenge der Aethylester der aus Kokosöl durch Verseifen erhaltenen Fettsäuren.

Aethylacetat, Essigsäureäthylester, Essigester, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Molekulargewicht = 88,08.

Geschichtliches. Die Darstellung des Essigesters durch Destillation von starker Essigsäure mit Weingeist lehrte 1759 *Lauragaidò*, die Darstellung des Esters aus Essigsäure, Weingeist und Schwefelsäure verdanken wir *Scheele* (1782).

Essigester kann man darstellen, indem man 15 T. trockenes Natriumacetat mit einem erkalteten Gemisch aus 11 T. Weingeist und 20 T. konzentrierter Schwefelsäure übergiesst, 12 Stunden stehen lässt und dann aus dem Wasserbade der Destillation unterwirft. Bequemer verfährt man folgendermassen:

Ein Gemisch aus 50 cc Alkohol und 50 cc konzentrierter Schwefelsäure wird in einem Halbliterkolben im Oelbade auf 140° erhitzt (Thermometer im Oel). Sobald diese Temperatur erreicht ist, lässt man aus einem Tropftrichter ein Gemisch aus je 400 cc Alkohol und 400 cc Eisessig allmählich in dem Masse zufließen, wie der entstehende Essigäther durch den langen absteigenden Kühler in die Vorlage überdestilliert. Das aus mit Wasser, Alkohol und Essigsäure verunreinigtem Essigester bestehende Destillat wird zwei- bis dreimal mit einem Viertel-Volumen gesättigter Kochsalzlösung, der etwas Natriumcarbonatlösung zugesetzt ist, in einem offenen Kolben geschüttelt, bis die obere ätherische Schicht blaues Lakmuspapier nicht mehr rötet. Dann trennt man die obere, ätherische Schicht mittels eines Scheidetrichters ab, trocknet den Ester mit Chlorcalcium und rektifiziert ihn aus dem Wasserbade. Die letzten Anteile müssen dabei gesondert aufgefangen werden, weil sie häufig sauer und alkoholhaltig sind. Die Bildungsgleichungen des Essigesters sind S. 240 aufgeführt.

Aether aceticus, Essigäther, ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem erfrischendem Geruch, die mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnis mischbar ist. Reiner Essigester siedet bei 77° , besitzt bei 0° das spez. Gewicht 0,9238 und erstarrt bei -82° . Der officinelle, etwas Alkohol und oft auch etwas Wasser enthaltende Ester siedet bei $74-76^\circ$ und besitzt das spezifische Gewicht 0,900—0,904. Blaues Lakmuspapier soll durch Essigäther nicht sofort gerötet werden (freie Säure). Lässt man Essigäther auf bestem Filtrierpapier verdunsten, so soll gegen Ende der Verdunstung nicht der Geruch nach fremden Aetherarten auftreten (Fusel). 1 Raumteil Wasser soll, nach dem kräftigen Schütteln mit 1 Raumteil Essigäther bei 15° höchstens um den zehnten Teil zunehmen (Alkohol). Beim Ueberschichten von 1 Raumteil Schwefelsäure mit 1 Raumteil Essigäther soll eine gefärbte Zone nicht entstehen (Fusel).

Ester hochmolekularer Fettsäuren mit hochmolekularen einatomigen Alkoholen kommen im Walrat und den Wachsarten vor — die Fette sind hingegen Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin.

Walrat, Cefaceum, ist der gereinigte feste Anteil des Inhaltes besonderer Höhlen im Körper der Potwale, hauptsächlich des *Physeter macrocephalus*. Walrat bildet grossblättrige, glänzende, leicht zerreibliche Krystallmassen, welche bei 45–50° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit von schwachem, nicht ranzigem Geruche schmelzen. Das spez. Gewicht beträgt etwa 0,943. Walrat ist löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in heissem Weingeist.

Der Hauptbestandteil des Walrats ist der bei 53,5° schmelzende Palmitinsäurecetylesther, $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$, daneben enthält er geringe Mengen Ester der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure, vermutlich mit den Alkoholen Lethal, $C_{12}H_{25}OH$, Methal, $C_{14}H_{29}OH$ und Stethal, $C_{18}H_{37}OH$.

Aus der Auflösung des Walrats in Weingeist, von dem etwa 50 T. für 1 T. Walrat erforderlich sind, krystallisiert er bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder aus. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit soll weder Lakmuspapier verändern, noch, auf Zusatz einer gleichen Menge Wasser, einen flockigen Niederschlag geben (Stearinsäure, Stearin, Paraffin). Kocht man 1 gr Walrat mit 1 gr gepulvertem Natriumcarbonat und 50 cc Weingeist und filtriert die Mischung, so darf in dem Filtrate, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, höchstens eine Trübung, nicht aber ein Niederschlag entstehen (Stearinsäure).

Cera, Bienenwachs, wird von den Arbeitern der *Honigbiene, Apis mellifica*, abgesondert und zum Bau der Honigwabe verwendet. **Cera flava, gelbes Wachs**, ist das durch sorgfältiges Ausschmelzen der entleerten Honigwaben erhaltene Wachs. Es ist eine gelbe, körnig brechende, bei 63–64° zu einer klaren, nach Honig riechenden Flüssigkeit schmelzende Masse. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 0,962–0,966. **Cera alba, weisses Wachs**, ist das an der Sonne gebleichte, weisse oder weissliche Bienenwachs, welches bei 64° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Das spezifische Gewicht des weissen Wachses beträgt 0,966–0,970. Weisses Wachs soll nicht ranzig riechen. Das Wachs besteht wesentlich aus Palmitinsäuremelissylester, freier Cerotinsäure und Melissinsäure, sowie aus (bis 14%) paraffinartigen Kohlenwasserstoffen.

Zur Bestimmung des spez. Gewichts des Wachses verfährt man folgendermassen:

Mischt man 2 T. Weingeist mit 7 T. Wasser, lässt diese Flüssigkeit bei 15° stehen, bis alle Luftblasen daraus verschwunden sind, und bringt kleine Kugeln von Wachs hinein, so sollen diese in der Flüssigkeit schweben oder doch zum Schweben gelangen, wenn durch Zusatz

von Wasser das spez. Gewicht des verdünnten Weingeistes bei dem gelben Wachs auf 0,962—0,966, bei dem weissen auf 0,966—0,970 gebracht worden ist. Die hierzu erforderlichen Wackskugeln werden so dargestellt, dass man das Wachs bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und tropfenweise in ein Becherglas mit Weingeist fallen lässt. Bevor die so erhaltenen, allseitig abgerundeten Körner zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzt werden, sollen sie 24 Stunden lang an der Luft liegen bleiben.

Wird 1 gr Wachs mit 20 cc Weingeist während einiger Minuten gekocht und nach einer Stunde abfiltriert, so soll die erkaltete, fast farblose Flüssigkeit weder blaues Lakmuspapier röten, noch durch hinzugefügtes Wasser stark getrübt werden.

Wird 1 gr Wachs mit 10 gr Wasser und 3 gr Natriumcarbonat bis zum lebhaften Sieden erhitzt, so soll sich nach dem Erkalten das Wachs über der Salzlösung wieder abscheiden. Diese selbst darf nicht mehr als opalisierend getrübt erscheinen (Stearinsäure, Pflanzenwaxse etc.).

Die Säurezahl des Waxes beträgt etwa 20, die Aetherzahl etwa 75.

Als *Säurezahl* bezeichnet man die Anzahl der Milligramme KOH, die zur Sättigung von 1 gr des Stoffes nötig sind, als *Ester-* oder *Aetherzahl* die Anzahl Milligramme KOH, die zur Verseifung der Ester in 1 gr des Stoffes erfordert werden. Die Summe beider ist die *Verseifungszahl*.

Zur Bestimmung der Säure- und Aetherzahl werden 3 gr Wachs mit 50 cc Weingeist auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man fügt nun 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert siedend heiss mit $\frac{1}{2}$ normaler Kalilauge bis zur Rötung. Der Verbrauch an KOH ergibt die Säurezahl. Nun fügt man 20 cc derselben $\frac{1}{2}$ normalen Kalilauge hinzu, erhitzt die Mischung am Rückflusskühler eine halbe Stunde im vollheissen Wasserbade und titriert dann den Alkaliüberschuss mit $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure zurück. Aus dem zur Verseifung verbrauchten KOH wird die Aetherzahl berechnet.

Säure- und Aetherzahlen des Waxes und seiner
Verfälschungsmittel.

	Säurezahl	Aetherzahl
Gelbes Wachs	20	75
Weisses Wachs (Naturbleiche) .	20	75
„ „ (chem. Bleiche) .	22—24	74,5—76,5
Japanwachs	20	200
Carnaubawachs	4	75
Talg	4	196
Stearinsäure	195	0
Harz	110	1,6
Paraffin, Ceresin	0	0

Nach *K. Dieterich* beeinflussen die Fälschungsmittel die Konstanten des Wachses wie folgt:

1. *Paraffin* erhöht das spez. Gewicht, drückt die Säure-, Ester- und Verseifungszahl herab.
2. *Stearinsäure* erhöht das spez. Gewicht, ebenso die Säure- und Verseifungszahl.
3. *Ceresin* drückt Säure-, Ester- und Verseifungszahl herab.
4. *Carnaubawachs* drückt die Säurezahl herab, wodurch eine ganz abnorme Verhältniszahl resultiert (das Verhältnis zwischen Säure- und Esterzahl; die Verhältniszahl ist bei gelbem Wachs 1:3,75, bei weissem Wachs 1:2,96 im Durchschnitt).
5. *Japanisches Wachs* erhöht das spez. Gewicht, die Ester- und Verseifungszahl.
6. *Schweinefett* drückt das spez. Gewicht herab, erhöht Ester- und Verseifungszahl.
7. *Rindstalg* drückt das spez. Gewicht herab, erhöht Ester- und Verseifungszahl.
8. *Kolophonium* erhöht das spez. Gewicht, Säure- und Verseifungszahl und drückt die Esterzahl herab.

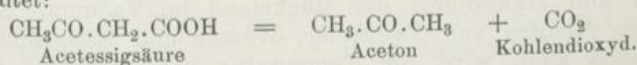
Chinesisches Wachs, Cera chinensis, wird durch die Tätigkeit von *Coccus ceriferus* an den jungen Trieben der *chinesischen Esche, Fraxinus chinensis*, gebildet. Sein Hauptbestandteil ist Cerotinsäurecerylester, $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$. Es schmilzt bei 82° und besitzt das spez. Gewicht 0,970 bei 15° . In Alkohol ist es wenig löslich, leicht in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Carnaubawachs, von *Corypha* s. *Copernicia cerifera* stammend, schmilzt bei $83-84^{\circ}$ und besitzt das spez. Gewicht 0,99907 bei 15° . Sein Hauptbestandteil ist Cerotinsäuremellissylester.

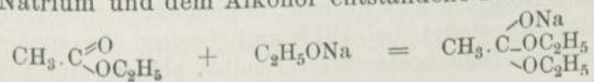
Opiumwachs besteht aus Cerotinsäure- und Palmitinsäurecerylester.

Acetessigester, $CH_3CO \cdot CH_2COOC_2H_5$.

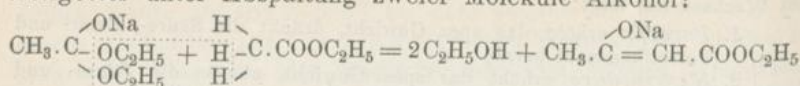
Die dem Acetessigester zugrunde liegende **Acetessigsäure, β -Keto-buttersäure, 3-Butanonsäure**, findet sich als Natrium- oder Calciumsalz bisweilen im Harn. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt. Man erhält die Säure durch Verseifen des Esters in der Kälte und Verdunsten über Schwefelsäure als stark saure, wasserlösliche Flüssigkeit, die beim Erwärmen in Aceton und Kohlensäure spaltet:



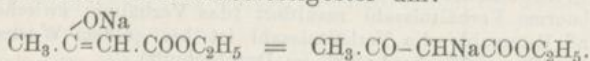
Die Natriumverbindung des Acetessigesters, **Natracetessigester**, $CH_3CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigester, der etwas Alkohol enthalten muss. Aus der Natriumverbindung erzeugt dann Essigsäure den Acetessigester selbst. Dabei addiert der Essigester zunächst das aus Natrium und dem Alkohol entstandene Natriumalkoholat:



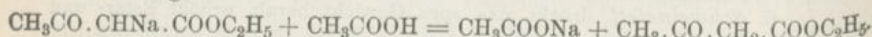
Das Additionsprodukt reagiert mit einem zweiten Molekül Essigester unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol:



Das Kondensationsprodukt aber ist nicht beständig und lagert sich sofort in Natracetessigester um:



Der Natracetessigester wird durch Essigsäure in Acetessigester übergeführt:

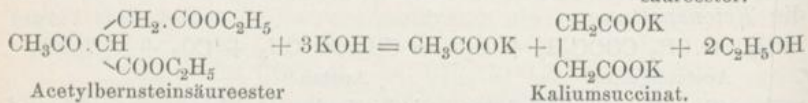
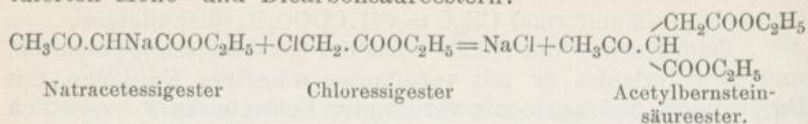


Zur Darstellung des Acetessigesters bringt man 25 gr von Krusten befreites Natrium, das mit dem Natriummesser in möglichst dünne Scheiben zerschnitten wurde, in einen trocknen Kolben von einem Liter Inhalt. Diesen versieht man mit einem langen, schräg aufsteigenden Kühler und giesst 250 gr mit Chlorecalcium sorgfältig getrockneten Essigester auf das Natrium. Ist der Essigester richtig behandelt, so siedet derselbe hierbei nicht sofort heftig auf, vielmehr tritt erst allmählich ein gelindes Sieden ein. Nach 10 Minuten setzt man den Kolben auf ein schon zuvor angeheiztes Wasserbad, dessen Temperatur man so reguliert, dass der Essigäther nur schwach siedet, und erhitzt das Reaktionsgemisch so lange, bis alles Natrium gelöst ist, was etwa 3—4 Stunden Zeit erfordert. Die warme Flüssigkeit versetzt man darauf mit soviel einer Mischung von 80 gr Eisessig und 80 gr Wasser, bis sie eben sauer reagiert, fügt das gleiche Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung hinzu und trennt die obere, aus Essigäther und Acetessigäther bestehende Schicht im Scheidetrichter ab. Die Hauptmenge des überschüssig angewendeten Essigesters destilliert man bei gewöhnlichem Druck ab, sobald das Thermometer 95° zeigt, unterbricht man die Operation und fraktioniert den Rückstand im Vacuum. Nachdem geringe Mengen von Essigester, Wasser und Essigsäure übergegangen sind, wird die Temperatur bald konstant und die Hauptmenge des Acetessigesters geht innerhalb eines Grades über, und zwar

	bei 12,5 mm Druck	bei 71°
"	14 "	" 74°
"	18 "	" 79°

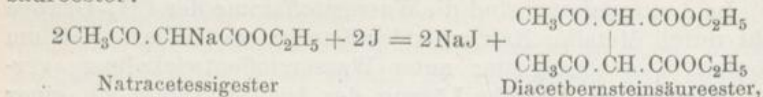
Der Acetessigester ist eine in Wasser wenig lösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit. Er siedet bei 181° und besitzt das spez. Gewicht 1,0256 bei 20°. Dem Acetessigester selbst scheint die Ketoformel

Natracetessigester reagiert ferner mit monohalogensubstituierten Mono- und Dicarbonsäureestern:

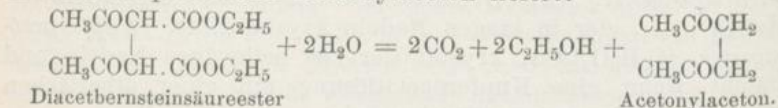


Auf diese Weise gestattet der Acetessigester die Synthese von zwei- und dreibasischen Säuren.

Jod erzeugt aus dem Natriumacetessigester Diacetbernsteinsäureester:



der beim Kochen mit 20%iger Pottaschelösung Kohlensäure und Alkohol abspaltet und Acetylacetone liefert:

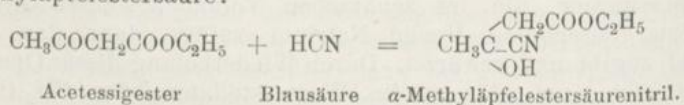


Naszierender Wasserstoff (Natriumamalgam) führt den Acetessigester unter gleichzeitiger Verseifung in β -Oxybuttersäure über:

$$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$$

Acetessigester β -Oxybuttersäure.

Blausäure addiert an Acetessigester unter Bildung der α -Methyläpfelstersäure:



Bei der Verseifung geht daraus die α -Methyläpfelsäure, $\text{CH}_3\cdot\overset{\text{OH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, hervor, die Methode gestattet also die Synthese von Oxydicarbonsäuren aus Acetessigester.

Ueber die Synthese von Cumarinen, von Methyluracil bez. Harnsäure, von Antipyrin, Pyridin- und Chinolinderivaten mittels Acetessigester siehe daselbst.

Die Ester der zwei- und dreiatomigen Alkohole lassen sich nach denselben Methoden herstellen, wie die der einatomigen Alkohole. Erhitzt man die Säure mit dem Alkohol im Vacuum, so kann man der Reihe nach Hydroxylwasserstoffatome durch

Säureradikale ersetzen und erhält so basische und weiterhin neutrale Ester.

Glycolmonoacetat, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, ist eine bei 182° siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

Glycoldiacetat, $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \end{matrix}$, siedet bei 186° , besitzt bei 0° das spez. Gewicht 1,128 und löst sich in 7 T. Wasser.

Monoacetin, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, siedet bei 2–3 mm Druck bei 131° .

Diacetin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)_2$, siedet bei 259° .

Triacetin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_3$, siedet bei 258° , findet sich in den Samen von *Evonymus Europaea*.

Tributyryn, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_3$, eine ölige, bitter schmeckende, unter 10 mm Druck bei 185° siedende Flüssigkeit, kann nicht in der Butter enthalten sein. Diese dürfte vielmehr die Buttersäure in Form gemischter Triglyceride enthalten.

Trilaurin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_3$, bildet weisse, nadelförmige, bei $44,5^\circ$ schmelzende Krystalle und ist der Hauptbestandteil des Lorbeeröls, Oleum Lauri, findet sich auch in der Kuhbutter und anderen Fetten.

Trimyristin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})_3$, Myristin, der Hauptbestandteil der Muskatnussbutter, in der Kuhbutter zu etwa 10% vorhanden, bildet weisse, seidenglänzende, bei 55° schmelzende Krystalle.

Tripalmitin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31})_3$, Palmitin, findet sich in den meisten Fetten. Besonders reich daran ist das Palmöl, Japantalg ist fast reines Palmitin. Tripalmitin bildet weisse, bei $61\text{--}62^\circ$ schmelzende Krystallschuppen.

Tristearin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_3$, Stearin, krystallisiert in glänzenden, bei $71,5^\circ$ schmelzenden Blättchen und findet sich besonders in den festen Fetten, den Talgen.

Triolein, Olein, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33})_3$, findet sich besonders in den fetten Oelen. Es ist ein bei -6° erstarrendes Oel, das an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und durch salpetrige Säure in das isomere, feste, bei 36° schmelzende Elaïdin übergeht.

Oleodipalmitin, $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{cases} (\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31})_2 \\ (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}) \end{cases}$, das bei $37\text{--}38^\circ$ schmilzt, ist aus dem Borneotalg,

Oleodistearin, $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{cases} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2 \\ (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}) \end{cases}$, bei 44° schmelzend, ist aus dem Cacaoöl und dem Oleum stillingiae isoliert worden.

Dioleostearin, $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{cases} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33})_2 \\ (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}) \end{cases}$, ein flüssiges gemischtes Triglycerid, findet sich im Menschenfett.

Die Existenz eines **Stearopalmitooleïns** im Cacaoöl ist zweifelhaft.

Die Fette.

Die Fette sind im Tier- und Pflanzenreich vorkommende Gemenge von Triglyceriden, daneben enthalten die tierischen Fette Cholesterin, die pflanzlichen Phytosterin. Die in den Fetten sich findenden Triglyceride sind die Neutralester des Glycerins mit

Säuren der Essigsäurereihe, der Oelsäurereihe und der Sorbinsäurereihe. In erster Linie sind Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure an der Bildung der Fette beteiligt. In den festen Fetten prävalieren die Triglyceride der Palmitin- und Stearinsäure, in den flüssigen die der Oelsäure. Die Triglyceride sind nur zum Teil einfache, d. h. die drei in ihnen enthaltenen Säureradikale sind identisch, zum Teil sind es gemischte Triglyceride. In manchen Fetten sind noch Glyceride der Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Arachinsäure enthalten, in den trocknenden fetten Oelen finden wir neben der Oelsäure noch wasserstoffärmere Säuren, wie Leinölsäuren, Ricinusölsäure etc. vor.

Bei der Verseifung liefern die Fette als charakteristischen Bestandteil Glycerin, daher geben sie auch beim Erhitzen Akroleindämpfe, Walrat und die Wachsarten, die Ester einatomiger Alkohole sind, liefern diese beiden Reaktionen nicht.

In den Pflanzen finden sich die Fette in den Zellen in Form von Tröpfchen oder Kügelchen, teils durch die ganze Pflanze zerstreut, teils in einzelnen Organen angehäuft. Besonders reich an Fett sind namentlich die Früchte und Samen der Cruciferen, Papaveraceen, Lineen, Oleaceen, Amygdaleen, Palmen. Im Tierreich finden sich die Fette, meist eingeschlossen in besonderen Zellen, namentlich im Bindegewebe, im Netz der Bauchhöhle, um die Nieren, unter der Haut u. s. w.

Die Fette werden entweder durch Auspressen oder durch Ausschmelzen oder durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, Petroläther und anderen Extraktionsmitteln gewonnen.

Nach ihrer äusseren Beschaffenheit teilt man die Fette in feste und flüssige Fette ein. Die festen Fette sind entweder Talgarten oder Butter und Schmalzarten. Sie werden beim Erwärmen flüssig. Die flüssigen Fette oder fetten Oele teilt man in trocknende und nicht trocknende ein. Durch starkes Abkühlen werden sie halbfest oder fest.

Auf Papier verursachen die Fette einen Fettfleck. Durch Einwirkung von Licht und Luft und unter Mithilfe von Bakterien werden die Fette ranzig, sie nehmen einen eigentümlich unangenehmen Geruch und Geschmack, sowie saure Reaktion an.

Die Fette sind spezifisch leichter, als Wasser; sie lösen sich in Wasser nicht. Auch in kaltem Alkohol sind sie, mit Ausnahme vom Ricinusöl, wenig löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther sind sie leicht löslich. Mit Gummilösung, Eiweisslösung und anderen Stoffen lassen sie sich emulgieren.

Uebersichtstabelle der analytischen Konstanten von Fetten und Oelen.

	Spez. Gewicht des Fettes		Des Fettes		Der Fettsäuren		Refraktometer-		Köttstorfer-	Jodzahl	Reichert- Meissl'sche Zahl	Helmerische Zahl	
	bei 15°	bei 100°	Schmelz- punkt 0	Erstarr- punkt 0	Schmelz- punkt 0	Erstarrungs- punkt 0	bei 25°	bei 40°					d. Fettes
A. Tierische Fette.													
1. Butterfett	0,936-0,946	0,865-0,868	28-34,7	19-23	38-45	33-38	—	40,5-44,4	220,5-232,0	25,7-38	28-31	24-34	87,5
2. Margarinefett	0,925-0,930	0,859	32-35	20-22	42	39,8	—	48,6-50,4	192-200	48-64	—	0,1-0,9	94-95,5
3. Rindertalg	0,943-0,953	0,86-0,861	42-49	35-37	43-47	43-44	—	45-49	193-200	35,6-40	—	0,5-1	95,5-96
4. Hammeltalg	0,937-0,953	0,859	44-51	32-36	45-54	41-46	—	—	192-195,6	32-46,2	—	1,2	95,5
5. Schweinefett	0,931-0,938	0,861	26-46	26	35-47	34-39	—	48,6-53	194,6-196,6	46-66	94-105	1,1	95,8-96,1
6. Lebertran	0,923-0,927	—	—	0-10	21-25	—	75	—	171-189	123-152	165-170	—	—
B. Pflanzenfette u. Öle.													
I. Trocknende Öle:													
7. Leinöl	0,930-0,937	—	-16	-16--20	11-24	13,3-17,5	—	—	—	—	148,8-183,4	0,2-0,9	—
8. Mohnöl	0,924-0,937	0,8725	—	-18	20,5	16,5	—	72-77	192,8-194,6	131-141	116,3	0,2-0,6	95,38
9. Sonnenblumenöl	0,924-0,9268	—	-16--18,5	-16	17-24	17	72,2	—	188-194	120-133,3	133-134	0,5	95
10. Ricinusöl	0,96-0,973	0,9096	—	-17--18	13°	3°	—	—	176-186	82-84,5	86,6-93,9	—	—
II. Nichttrocknende Öle:													
11. Olivensöl	0,909-0,917	0,864	—	6	22-23	17,5-22	62-62,8	53-55	185,2-196	79,5-88	86,1-90,2	0,6-1,5	95,4-96,2
12. Mandelöl	0,92-0,925	—	—	-10--20	14°	5-14°	64,8	—	188-195,4	93-102	93,5-96,3	—	96,6
13. Rübsöl	0,911-0,918	0,864	—	2	18-22	2,2-1 8,5	68	—	175,3-179	97-105	96,3-105,6	0,5-0,9	95
14. Sesamöl	0,922-0,924	0,871	—	5	23-31,5	18,5-28,5	67-69	—	187-193	110-123	108,9-111,4	0,1-0,7	95,5-95,8
15. Erdnussöl	0,916-0,922	0,864	—	-3-7	27-35	23,8-31	65,8-67,5	—	190-197	90-106	95,5-97	0,4	95,86
16. Baumwollöl	0,922-0,930	0,874	—	—	35-40	30,5-36	67,6-69,4	61	191-196,5	102-111	110,9-115,7	0,5-0,95	95,5-96,3
III. Feste Pflanzenfette:													
17. Palmöl	0,945	0,857-0,860	27-42,5	—	47-48	42-46,2	—	—	201-202,5	50,3-52,4	53,4	0,32-1,0	95,6
18. Kokosöl	0,925-0,926	0,870	20-28	15,7-23	24-27	19-21,8	—	33,5-35,5	246-268,4	7,9-9,5	8,4-9,3	6-7,5	—
19. Kakaobutter	0,945-0,976	0,857-0,858	28-35	23	48-52	46,51	—	46-47,8	192-202	34-37	39,1-62,6	0,8	94,6

Hinsichtlich der Untersuchung und Beurteilung der Fette als Nahrungsmittel muss auf die „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich, Berlin 1897—1902“ verwiesen werden. Hier kann nur insoweit darauf eingegangen werden, als es sich um die Feststellung der arzneilichen Brauchbarkeit derselben handelt.

Zur Charakteristik eines Fettes dient in erster Linie die Bestimmung der Köttstorferschen Verseifungszahl, der Jodzahl, der Reichert-Meisslschen Zahl und der Hehnerschen Zahl.

Die *Köttstorfersche Verseifungszahl* gibt an, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der Gesamtmenge der in 1 gr Fett enthaltenen Fettsäuren nötig ist. Sie ist also die Summe von Säure- und Esterzahl (S. 244) und wird auch analog bestimmt.

Die *Jodzahl* gibt an, wieviel Prozente Jod das Fett zu addieren vermag, wenn man es in Chloroformlösung der Einwirkung von Hüblscher Jodlösung aussetzt. (Die Ausführung dieser Bestimmung siehe S. 254.)

Die *Reichert-Meisslsche Zahl* ist die Zahl der cc $\frac{1}{10}$ Norm. Kalilauge, welche zur Titration von 110 cc eines unter bestimmten Bedingungen aus 5 gr Fett erhaltenen Destillates verbraucht werden. Man führt die Bestimmung am besten, nach dem Verfahren von Leffmann und Beam, folgendermassen aus:

5 gr filtriertes, wasserfreies Fett werden in einem *Erlenmeyerschen* Kolben von circa 300 cc Inhalt mit 2 cc Natronlauge von 50% und 20 gr Glycerin 15—20 Minuten lang, unter fortwährendem Umschwenken, auf dem Drahtnetze mit *kleiner* Flamme erhitzt, bis das anfänglich auftretende Schäumen vollständig aufgehört hat und die Mischung klar geworden ist und ölig fliesst. Ein zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach beendeter Verseifung fügt man der heissen Mischung 90 cc Wasser (*anfangs tropfenweise*) und hierauf 50 cc verdünnter Schwefelsäure (25 cc reiner Schwefelsäure: 1000 cc) sowie einige Bimssteinstückchen zu, um alsdann von dieser Mischung 110 cc abzudestillieren und 100 cc dieses Destillates, nach vorhergegangener Filtration, unter Anwendung von Phenolphthaleïn mit $\frac{1}{10}$ Norm. Kalilauge zu titrieren. Die hierbei verbrauchte Anzahl cc $\frac{1}{10}$ Norm. Kalilauge, um ein Zehntel des Betrages vermehrt, ist die Reichert-Meisslsche Zahl.

Die *Hehnersche Zahl* gibt an, wieviel Prozente wasserunlöslicher Fettsäuren das Fett enthält. Zu ihrer Bestimmung werden 3—4 gr des wasserfreien, filtrierten Fettes genau abgewogen und in einem Becherglase von etwa 250 cc Inhalt mit 50 cc Alkohol und 2 gr zerkleinerten geschmolzenen Aetzkalis zusammengebracht. Dieses Gemisch werde hierauf unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine vollständige Verseifung des Fettes eingetreten ist, was sich nach etwa 5—10 Minuten daran erkennen lässt, dass die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Wasser nicht mehr getrübt wird. Die klare Seifenlösung ist sodann zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz einzudampfen, der Rückstand in 100—150 cc Wasser zu lösen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion zu versetzen und die Flüssigkeit alsdann so lange zu erwärmen, bis die Fettsäuren sich als klares Oel abgeschieden haben und

eine nahezu vollständige Klärung der sauren Flüssigkeit eingetreten ist. Die ausgeschiedenen Fettsäuren sind hierauf auf einem *dichten* (nötigenfalls doppelten), gewogenen Filter zu sammeln und mit *heissem Wasser* so lange auszuwaschen, bis 2–3 cc des Filtrates durch einige Tropfen empfindlicher Lakmuslösung nicht mehr gerötet werden. Es werden hierzu bei Anwendung von 3–4 gr Fett etwa $1\frac{1}{2}$ –2 Liter Waschwasser erforderlich sein. Nach dem Erkalten trockne man das Filter mit den Fettsäuren in einem kleinen, gewogenen Becherglase bei 100° bis zum konstanten Gewichte — etwa zwei bis drei Stunden — und wäge nach dem Erkalten im Exsikkator.

a) Tierische Fette.

Sebum ovile, Hammeltalg, ist der durch Ausschmelzen des fett-haltigen Zellgewebes gesunder Schafe gewonnene Talg. Er stellt weisse, feste Massen von nur schwachem, nicht ranzigem, widerlichem oder brenzlichem Geruch dar, welche bei 47 – 50° schmelzen.

Wird 1 T. Hammeltalg mit 5 T. Weingeist erwärmt und geschüttelt, so soll die nach dem völligen Erkalten klar abgegossene Flüssigkeit durch Zusatz von gleichviel Wasser nicht stark getrübt werden und soll blaues Lakmuspapier nicht röten (Pflanzenfette, Stearinsäure).

Oleomargarin ist der niedrig schmelzende Anteil des Rindstalg, den man erhält, wenn man den geschmolzenen Talg langsam auf 30° erkalten lässt und ihn dann abpresst. Die Pressrückstände, der Presstalg, dienen zur Seifen- und Kerzenfabrikation, das von der Presse abfließende Oleomargarin wird zur Fabrikation der **Kunstbutter, Margarine**, verwendet. Im Sinne des Gesetzes vom 15. Juni 1897 ist Margarine jede butterähnliche Zubereitung, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt. Die Herstellung der Margarine des Handels geschieht derart, dass Oleomargarine mit Schweineschmalz und pflanzlichen Oelen, wie Sesamöl, Arachisöl, Baumwollsamensöl, zusammengeschmolzen wird — in Deutschland muss die Margarine 10% Sesamöl enthalten, um sie von Butter leicht unterscheidbar zu machen. — Die geschmolzene Fettmasse wird mit Orleans gefärbt, mit Milch, Rahm oder Mandelmilch innig gemischt und nun durch eine Brause in eisgekühltes Wasser fließen gelassen. Die dadurch in körnigen Klümpchen ausgeschiedene Fettmasse wird nach dem Abfließen des Wassers mit Hülfe von Knetmaschinen gleichmässig gemacht und eventuell gesalzen und geformt. Der Sesamölgehalt der so gekennzeichneten Margarine gestattet, dieselbe von Butter durch die *Baudouinsche Reaktion* zu unterscheiden: 5 cc geschmolzenes Margarinefett, 0,1 cc einer 2%igen alkoholischen Furfurollösung und 10 cc rauchende Salzsäure mindestens $\frac{1}{2}$ Minute lang kräftig geschüttelt liefern eine starke Rotfärbung der Salzsäure. Enthält die zu untersuchende Probe Azofarbstoffe, welche mit Salzsäure allein schon eine Rotfärbung liefern, so ist dieselbe zuvor wiederholt mit Salzsäure auszuschütteln, bevor die Sesamölreaktion damit ausgeführt wird.

Butter. Kuhmilch wird mit Hilfe von Zentrifugen entrahmt und der süsse Rahm gesäuert. Im Kleinbetriebe lässt man die Milch aufrahmen, was unter freiwilligem Säuern geschieht, so dass dabei direkt saurer Rahm erzielt wird. Der auf die eine oder andere Weise gewonnene saure Rahm wird nun in den Butterfässern verbuttert. Dabei trennt sich die Buttermilch von der Butter und letztere wird mit Wasser geknetet und dann eventuell gesalzen und geformt.

Der Wassergehalt gesalzener Butter darf 16%, der ungesalzener Butter 18% nicht übersteigen.

Adeps Butyri, Butterfett. Frische Butter wird in einem hohen Gefässe im Dampfbade geschmolzen und so lange erwärmt, bis sich das Fett als klare, obere Schicht abgeschieden hat. Alsdann wird das warme Fett von dem Bodensatz in trockene, kleine, völlig zu füllende Glasflaschen filtriert.

Butterfett sei gelb bis weiss, von eigenartigem, nicht ranzigem Geruch und Geschmack. Bei 30–37° schmelze es zu einer klaren Flüssigkeit.

Werden 10 gr Butterfett in 10 cc Chloroform gelöst, 10 cc Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so muss die Lösung nach Zusatz von 0,3 cc Normalkalilauge und nach kräftigem Umschütteln rot gefärbt erscheinen, andernfalls besitzt das Butterfett einen zu hohen Säuregehalt infolge von Ranzidität.

Adeps suillus, Schweineschmalz, Axungia porci, ist das aus dem frischen, ungesalzenen Zellgewebe des Netzes und der Nierenumhüllung gesunder Schweine ausgeschmolzene und vom Wasser befreite Fett. Schweineschmalz ist weiss, weich, gleichmässig, von schwachem, eigenartigem, nicht ranzigem Geruch; es schmilzt bei 36–42° zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei einer bis zu 1 cm dicken Schicht farblos ist.

Einen zu grossen Säuregehalt (Ranzidität) findet man, wenn man 10 gr Schmalz in 10 cc Chloroform löst, 10 cc Weingeist, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 0,2 cc Normalkalilauge zufügt und kräftig umschüttelt. Die Mischung muss rot gefärbt sein.

Schwer verseifbare Verunreinigungen findet man folgendermassen: Kocht man 2 T. Schweineschmalz mit 3 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist, bis sich die Mischung klärt, so soll sie bei Zugabe von 50 T. Wasser und 10 T. Weingeist eine klare oder nur schwach opalisierende Flüssigkeit geben.

Zur Bestimmung der *Jodzahl* löst man etwa 1 gr Schweineschmalz (genau gewogen) in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung*) hinzu und lässt 4 Stunden lang

*) Zweckmässiger verwendet man zur Jodzahlbestimmung 48 Stunden

an einem vor direktem Tageslicht geschützten Ort stehen. Alsdann versetzt man die Mischung mit 2,5 gr Jodkalium und 100 cc Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ Norm. Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung. Der Titer der Lösungen ist durch einen in genau gleicher Weise anzustellenden blinden Versuch zu ermitteln und das von dem Fett gebundene Jod auf Prozente des Fettes umzurechnen.

Beispiel: 0,9646 gr Schweineschmalz erforderten, in oben beschriebener Weise behandelt, 29,25 cc $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfatlösung zur Rücktitration des nicht gebundenen Jods. Bei dem blinden Versuch wurden verbraucht 67,8 cc $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfatlösung. Von dem Fett wurde also soviel Jod gebunden, als von $67,8 - 29,25$ cc = 38,55 cc $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfatlösung entfärbt wird. 38,55 cc $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfatlösung entsprechen 0,4890 gr Jod. Nach dem Ansatz:

$$0,9646 : 0,4890 = 100 : x$$

beträgt demnach die Jodzahl des untersuchten Schmalzes = 50,7.

Zum Nachweise von Baumwollsaamenöl lässt das D. A. B. die *Becchische* Probe verwenden:

5 gr geschmolzenes Schweinefett werden in einem Probierrohr mit einer Lösung von 0,05 gr Silbernitrat in 2 gr Aether, 10 gr Weingeist und 2 Tropfen Salpetersäure geschüttelt, dann wird die Mischung 15 Minuten lang in ein Wasserbad gestellt. Dabei soll sie eine braune oder schwarze Färbung nicht annehmen.

Besser ist die Reaktion von *Halphen*: 5 cc filtriertes Fett werden in einem trockenen Reagensglase mit 5 cc Amylalkohol und 5 cc einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff (1:100) gemischt und das mit einem 60–80 cm langen Steigrohr versehene Reagensglas 15 Minuten lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Bei Gegenwart von 5% und mehr Baumwollsaamenöl tritt eine orangerote Färbung der Mischung ein.

Der sicherste Nachweis von Pflanzenfett im Tierfett beruht auf der Tatsache, dass Pflanzenfette Phytosterin, Tierfette Cholesterin enthalten. Nach dem Verfahren von *Bömer* isoliert man die Phytosterine bzw. Cholesterine durch Ausschütteln mit Aether aus der Seifenlösung von 50 gr des zu prüfenden Fettes. Die aus Alkohol umkrystallisierten Rohprodukte werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Phytosterinacetat bzw. Cholesterinacetat übergeführt und diese Ester durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Der korrigierte Schmelzpunkt des Cholesterinacetats liegt bei 114 bis 115,5°, der des Phytosterinacetates aus Pflanzenfetten verschiedener Art bei 126–137°. Liegt der Schmelzpunkt der fünften Krystallisation des nach *Bömers* Arbeitsweise erhaltenen Essigesters bei 117° oder höher, so ist die Gegenwart von Phytosterin und damit die Gegenwart eines Pflanzenfettes nachgewiesen.

Oleum Jecoris Aselli, Lebertran, ist das aus den frischen Lebern von *Gadus Morrhua*, *Gadus Callarias* und *Gadus aeglefinus* bei möglichst gelinder Wärme im Dampfbade gewonnene Oel. Lebertran ist

zuvor zu gleichen Volumen gemischte weingeistige Jod- und Quecksilberchloridlösung (Hübische Lösung), von der dann natürlich 50 cc zu nehmen sind. Der Titer der Mischung ist anfangs ziemlich veränderlich, wird aber nach 1–2 Tagen erheblich konstanter.

blassgelb und besitzt einen eigentümlichen, nicht ranzigen Geruch und Geschmack. Sein spez. Gewicht beträgt 0,926—0,931.

Der Lebertran besteht aus den Glycerinestern der Oelsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, denen kleine Mengen Glycerinester der Essig-, Butter-, Valerian-, Caprin-, Asellin- und Jecorinsäure, sowie Farbstoffe der sogenannten *Lipochrome*, welche sich mit Schwefelsäure blau färben, beigemischt sind. Ferner enthält der Lebertran sehr kleine Mengen Jod, Brom, Chlor, Phosphor, Schwefel, Cholesterin, sowie basische Stoffe, Morrhuin und Morrhuinsäure.

Eine Lösung von 1 Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff färbt sich durch Schütteln mit 1 Tropfen Schwefelsäure zunächst schön violettrot, dann braun (Lipochrome, Cholesterin). Ein Gemisch von 15 Tropfen Lebertran mit 3 Tropfen rauchender Salpetersäure färbt sich beim Schütteln feurig rosa, später citronengelb; fremde Transorten geben Braunfärbung.

Eine kräftig durchgeschüttelte Mischung aus 1 cc rauchender Salpetersäure, 1 cc Wasser und 2 cc Lebertran soll binnen zwei Tagen weder ganz noch teilweise erstarren (Elaidinprobe).

Mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier darf durch Lebertran höchstens schwach gerötet werden. Nach längerem Stehen bei 0° dürfen aus Lebertran Fette gar nicht oder doch nur in geringen Mengen auskrystallisieren.

Die Bestimmung der Jodzahl wird wie bei Adeps, aber mit nur etwa 0,5 gr Tran, ausgeführt und soll 140—152 ergeben. Zur Verseifung soll 1 gr Lebertran höchstens 7 cc weingeistige $\frac{1}{2}$ N. Kalilauge erfordern, die Verseifungszahl also nicht mehr als 196,56 betragen.

b) Pflanzliche Fette.

1. Trocknende Oele.

Oleum Lini, Leinöl, ist das fette Oel der Leinsamen. Leinöl ist ein gelbes, eigentümlich riechendes, bei -20° noch flüssiges, in dünner Schicht bald austrocknendes Oel, dessen spez. Gewicht 0,936—0,940 beträgt. Es besteht wesentlich aus den Glyceriden der Leinölsäure und Linoleinsäure, daneben finden sich kleine Mengen der Glyceride gesättigter Fettsäuren.

Zur Prüfung auf grössere Mengen unverseifbarer Stoffe, Paraffinöl, erwärmt man 20 T. Leinöl im Wasserbade in einem geräumigen Zinn- oder Porzellengefäss, versetzt sie unter Umrühren mit einer Mischung aus 27 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist und erwärmt weiter bis zur völligen Verseifung; die so gewonnene Seife soll in Wasser und in Weingeist ohne Rückstand löslich sein. Zur Bestimmung der Jodzahl verwendet man nur 0,1 gr Leinöl, und lässt die Hüblsche Lösung 18 Stunden einwirken. Die Jodzahl soll nicht weniger als 150 betragen.

Leinölrnis, gekochtes Leinöl, wird durch Kochen von Leinöl mit Bleioxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, Manganacetat, Manganborat oder Mangansuperoxydhydrat hergestellt und durch Absetzenlassen geklärt. Er dient zu Anstrichen. Verseift man 5 gr gekochtes Leinöl mit 1,5 gr Kalihydrat und etwas Wasser und Alkohol, löst die Seife in Wasser und salzt sie mit Kochsalz vollständig aus, so gibt das Filtrat beim starken Ansäuern mit Essigsäure eine starke Trübung. Ungekochtes Leinöl liefert diese starke Trübung nicht.

Oleum Papaveris, Mohnöl, wird aus dem Mohnsamen durch Pressen gewonnen. Es ist von blassgelber Farbe, angenehmem Geruch und mildem Geschmack. Mohnöl bleibt bei 0° klar und verdickt sich bald, wenn es in dünner Schicht der Luft ausgesetzt wird.

Mohnöl besteht wesentlich aus den Glyceriden der Linolsäure und Oelsäure, daneben enthält es kleine Mengen der Glyceride der Linolin- und Isolinolsäure.

2 cc Mohnöl sollen, mit 1 cc rauchender Salpetersäure und 1 cc Wasser kräftig durchgeschüttelt, auch nach längerer Zeit nicht erstarren (Elaidinprobe).

Die Bestimmung der Jodzahl wird wie beim Leinöl ausgeführt und soll zwischen 130 und 150 liegende Werte ergeben.

Oleum Ricini, Ricinusöl, Ricini oleum, ist das aus den geschälten Samen von *Ricinus communis* ohne Anwendung von Wärme gepresste fette Oel. Ricinusöl ist klar, dickflüssig, farblos oder höchstens blass-gelblich gefärbt und von kaum wahrnehmbarem Geruche und Geschmacke. Sein spez. Gewicht beträgt 0,950—0,970. Bei 0° wird Ricinusöl durch Abscheidung krystallinischer Flocken trübe, in grösserer Kälte butterartig. Mit Essigsäure und absolutem Alkohol mischt sich Ricinusöl in jedem Verhältnis klar, ebenso löst es sich in 3 T. Weingeist.

Ein Gemisch von 3 cc Ricinusöl, 3 cc Schwefelkohlenstoff und 1 cc Schwefelsäure soll sich, einige Minuten lang geschüttelt, nicht schwarzbraun färben (fremde Oele, Harz).

Ricinusöl besteht aus den Glyceriden der Ricinol- und Ricinisäure, der Stearinsäure und kleiner Mengen anderer Fettsäuren.

2. Nichttrocknende Oele.

Oleum Olivarum, Olivenöl, ist das aus den Früchten von *Olea europaea* ohne Anwendung von Wärme gepresste Oel. Olivenöl ist von gelber, anfangs beinahe grünlicher Farbe, eigentümlichem, schwachem Geruche und Geschmacke. Das spez. Gewicht beträgt 0,915—0,918. Bei ungefähr 10° beginnt das Oel sich durch krystallinische Ausscheidungen zu trüben, bei 0° bildet es eine salbenartige Masse. Die besten Sorten heissen *Jungfernöl*.

Olivenöl besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure neben geringen Mengen der Glyceride der

Linolsäure und anderer Säuren. Es enthält ferner kleine Mengen freier Oelsäure und Phytosterin.

Beim kräftigen Schütteln von 1 cc rauchender Salpetersäure, 1 cc Wasser und 2 cc Olivenöl bei 10° soll ein grünlich-weissliches, nicht rotes oder braunes Gemenge entstehen, welches sich nach 2 bis höchstens 6 Stunden in eine feste weisse Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit (Elaidinprobe) scheidet.

Die Jodzahl, mit 0,5 gr Oel wie bei Adeps (S. 254) bestimmt, soll 80—84 betragen.

Auf Sesam- und Baumwollsamensöl prüft man zweckmässig mit der *Baudouinschen* (S. 253) und der *Halphenschen* (S. 255) Reaktion.

Oleum olivarum commune, Baumöl, wird durch stärkeres Pressen, vielfach unter Anwendung von Wärme, gewonnen; es ist von gelbbräunlicher oder grüner Farbe, durch krystallinische Ausscheidungen meist trübe oder breiartig, bei niedriger Temperatur ziemlich fest und von wenig angenehmem Geruch und Geschmack.

Oleum olivarum album, weisses Baumöl, wird durch Bleichen des Olivenöls im Sonnenlicht oder durch wiederholtes Filtrieren über Tierkohle gewonnen.

Oleum Amygdalarum, Mandelöl, das fette Oel der bitteren und süssen Mandeln, ist ein hellgelbes, geruchloses und mildes Oel, welches bei -10° noch nicht erstarrt. Das spez. Gewicht beträgt 0,915—0,920.

Bei der Elaidinprobe verhält es sich wie das Olivenöl, nur ist die Mischung nicht grünlich-weiss, sondern rein weiss.

Zur Prüfung auf Paraffinöl und ähnliche unverseifbare Stoffe lässt man 10 cc Mandelöl mit 15 cc Natronlauge und 10 cc Weingeist bei 35—40° so lange stehen, bis die Mischung sich geklärt hat. Nimmt man diese dann mit 100 cc Wasser auf, so soll eine klare Lösung entstehen.

Die aus dieser Lösung mit überschüssiger Salzsäure abgeschiedene Oelsäure soll bei 15° flüssig bleiben, nachdem sie von der salzsauren Flüssigkeit getrennt, mit warmem Wasser gewaschen und im Wasserbade geklärt worden ist. Wären Oele beigemischt, welche grössere Mengen Glyceride hochmolekularer Fettsäuren, Palmitin-, Stearin-, Arachinsäure, enthalten, so würde bei 15° schon Erstarrung eintreten. Diese Säuren, ebenso Paraffinöl würden sich ferner erkennen lassen, wenn man diese Oelsäure mit gleichviel Weingeist mischt. Es würde dann keine klare Lösung entstehen, vielmehr würden sich bei 15° Fettsäuren ausscheiden und beim abermaligen Verdünnen mit 1 Raumteil Weingeist würde Trübung eintreten.

Die Jodzahl, die wie beim Olivenöl bestimmt wird, soll 95—100 betragen.

Oleum Rapae, Rüböl, das fette Oel der Samen angebauter Brassica-Arten, ist dickflüssig, gelb oder bräunlichgelb, erstarrt bei 0°

zu einer dunkelgelben Krystallmasse, besitzt einen wenig angenehmen Geruch und Geschmack und trocknet, in dünner Schicht ausgebreitet, nicht. Sein spez. Gewicht beträgt 0,913—0,925.

20 Tropfen Rüböl mit 5 cc Schwefelkohlenstoff und 1 Tr. Schwefelsäure geschüttelt, sollen nicht eine blaue oder violette, sondern anfangs eine blässgrünliche, dann bräunliche Färbung annehmen (vergl. S. 256).

Oleum Sesami, Sesamöl, ist das aus dem Samen von *Sesamum orientale* und *S. indicum* durch Auspressen gewonnene fette Oel. Es ist hellgelb, fast geruchlos, von mildem, nussartigem Geschmack. Sein spez. Gewicht beträgt 0,921—0,923. Bei der Elaïdinprobe erstarrt es nicht vollständig und nimmt dabei eine rote Farbe an. Besonders charakteristisch für Sesamöl ist die *Baudouinsche* Reaktion (S. 253).

Bromipin und **Jodipin** sind Brom- und Jodadditionsprodukte des Sesamöls, hergestellt durch Einwirkung von Chlorbrom oder Chlorjod oder diese enthaltenden Mischungen auf Sesamöl in Mengen, welche zur Bildung der theoretisch möglichen höchst halogenisierten Verbindungen unzureichend sind. Es sind gelbe Oele, die mit 10 und 33 $\frac{1}{3}$ % Brom, bezügl. mit 10 und 25% Jod hergestellt werden.

Oleum Arachidis, Erdnussöl, wird aus den Samen von *Arachis hypogaea* gepresst. Sein spez. Gewicht beträgt 0,916—0,919. Es erstarrt bei —3 bis 4°. Ausser Trioleïn enthält es Triarachin.

Baumwollsamensöl, Cottonöl, ist das in der Wärme gepresste Oel der Samen von *Gossypium herbaceum*. Die besten Sorten sind ein gutes Speiseöl, die geringeren dienen in der Seifenindustrie.

Oleum Crotonis, Crotonöl, ist das aus den geschälten Samen von *Croton Tiglium* gepresste, dickflüssige, fette Oel. Es besteht wesentlich aus den Glyceriden der Stearin-, Palmitin-, Oel-, Myristin-, Laurin-, Valerian-, Isobutter-, Essig-, Ameisensäure und Methylkrotonsäure oder Tiglinsäure. Die drastische Wirkung wird dem Krotonol oder der Krotonolsäure zugeschrieben, die aber kaum ein chemisch einheitlicher Stoff sein dürfte.

Krotonöl ist braungelb, riecht unangenehm und rötet befeuchtetes blaues Lakmuspapier. Das spez. Gewicht beträgt 0,940—0,960. In zwei Raumteilen absolutem Alkohol ist Krotonöl beim Erwärmen löslich. Bei der Elaïdinprobe darf es binnen 1—2 Tagen weder ganz, noch teilweise erstarren. Krotonöl steht in der Mitte zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen.

3. Feste Pflanzenfette.

Palmöl wird durch Auskochen der Früchte, *Palmkernöl* in gleicher Weise aus den Samen von *Elaëis guineensis* gewonnen. Palmöl ist rotgelb, Palmkernöl weiss bis gelblich gefärbt.

Oleum Cocos, Kokosbutter, das Fett der Samenkerne von *Cocos nucifera*, ist weiss und weniger hart, als Kakaobutter, schmilzt bei

26—30° und entwickelt dabei einen schwachen eigentümlichen Geruch. In Aether ist es vollständig löslich. Kokosbutter soll nicht ranzig riechen. Wird 1 gr derselben mit 5 cc verdünntem Weingeist geschüttelt, so darf der letztere nach dem Verdünnen mit 25 cc Wasser blaues Lakmuspapier nicht röten. Beim Verbrennen auf Platinblech soll Kokosbutter einen Rückstand nicht hinterlassen.

Oleum Cacao, Kakaobutter, das aus den enthülsten Samen von *Theobroma Cacao* gepresste Fett, ist bei 15° spröde, von blassgelblicher Farbe, angenehmem, nicht ranzigem, an Kakao erinnerndem Geruche und mildem, reinem Geschmacke; es schmilzt bei 30—33°. Eine Auflösung von Kakaobutter in 2 T. Aether soll sich im Laufe eines Tages bei 12—15° nicht trüben; Verfälschungen mit Paraffin, Wachs, Talg würden sich dadurch zu erkennen geben. Die wie bei Adeps bestimmte Jodzahl beträgt 34—38.

Oleum Nucistae, Muskatnussöl, das durch warmes Pressen aus der Muskatnuss gewonnene rotbraune, stellenweise weisse Gemenge von Fett, ätherischem Oel und Farbstoff, besitzt den aromatischen Geruch und Geschmack der Muskatnuss und schmilzt bei 45—51° zu einer braunroten, nicht völlig klaren Flüssigkeit; aus dieser soll sich ein fester Bodensatz nicht abscheiden. Es besteht aus den Glyceriden der Palmitin-, Oel- und Myristinsäure, freier Myristinsäure, ätherischem Oel und Farbstoffen.

Oleum Lauri, Lorbeeröl, ist das durch Pressen der Lorbeeren gewonnene, grüne, salbenartig krystallinische Gemenge von Fett und ätherischem Oel. Es schmilzt bei etwa 40° zu einer dunkelgrünen, aromatischen Flüssigkeit und ist in Aether und Benzol klar löslich. Es besteht aus den Glyceriden der Oel- und Laurinsäure und enthält daneben Chlorophyll, Cineol und Pinen.

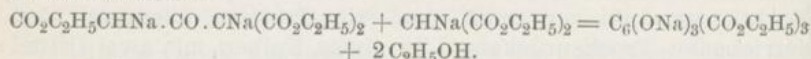
Erwärmt man Lorbeeröl mit 2 T. Weingeist und giesst nach dem Erkalten die Auflösung ab, so soll diese nicht braun gefärbt werden, wenn Ammoniakflüssigkeit zugesetzt wird (künstliche Grünfärbung mit Curcuma und Indigo).

Die Ester der zwei- und dreibasischen Säuren lassen sich aus Säure und Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff erhalten.

Oxalsäuremethylester, $\begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$, krystallisiert in glänzenden, bei 54° schmelzenden Blättchen und siedet bei 163° (vergl. S. 64).

Oxalsäureäthylester, $\begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, ist eine farblose, bei 186° siedende Flüssigkeit.

Aethantetracarbonsäureester entsteht auch durch Elektrolyse von Natriummalonsäureester. Lässt man Natrium bei 70–90° auf Malonsäureester einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Alkohol die Dinatriumverbindung des *Acetontricarbonsäureesters*, bei 145° entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dinatriumacetontricarbonsäureester unter Abspaltung von noch zwei Molekülen Alkohol der Trinatrium-*phloroglucintricarbonsäureester*:



Bernsteinsäuremethylester, $(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$, schmilzt bei 18° und siedet bei 195°.

Bernsteinsäureäthylester, $(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, siedet bei 217°.

Tricarballysäuremethylester, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOCH}_3)_3$, siedet unter 13 mm bei 150°.

Die leicht zersetzlichen sauren Ester der Oxalsäure entstehen neben den Neutralestern beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Alkoholen, man trennt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck. **Aethyl-**

oxalsäure, $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, siedet bei 15 mm Druck bei 117°. Die Kaliumsalze

entstehen bei der Einwirkung von 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Neutralester. Bei der Elektrolyse liefert das äthyloxalsaure Kalium Bernsteinsäureester, das bernsteinäthylestersaure Kalium Adipinsäureester.

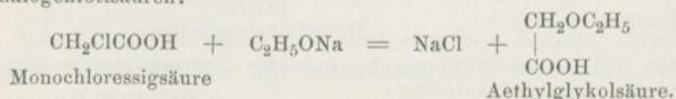
In den Alkoholsäuren lässt sich sowohl der Wasserstoff der Carboxylgruppen, als auch der der alkoholischen Hydroxyle durch Alkyl ersetzen.

Die normalen Ester der Milchsäurereihe entstehen durch Erhitzen der wasserfreien Säuren oder ihrer Anhydride mit den Alkoholen auf 200°.

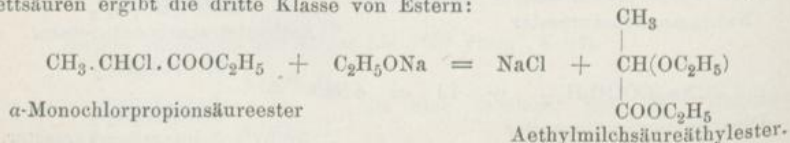
Glykolsäureäthylester, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, siedet bei 160°.

Milchsäureäthylester, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, siedet bei 154,5°.

Die sauren Ester entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Monohalogenfettsäuren:



Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Ester der Monohalogenfettsäuren ergibt die dritte Klasse von Estern:



Aepfelsäureäthylester, $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, aus Aepfelsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff, liefert durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ den **Aepfelsäuretriäthylester**, $\begin{matrix} \text{CHOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, der unter 15 mm Druck bei 119° siedet.

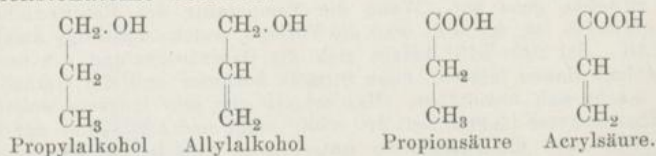
Der **d-Weinsäuremethylester** $(\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOCH}_3)_2$, schmilzt bei 48° und siedet bei 280°, der **Methylester der l-Weinsäure** hat denselben Schmelz- und Siedepunkt. **Traubensäuredimethylester** schmilzt bei 85° und siedet bei 282°, der Methylester der inaktiven Weinsäure schmilzt bei 110°.

Citronensäuretrimethylester, $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{matrix}$, schmilzt bei 79° und siedet unter 16 mm Druck bei 176°. Bei partieller Verseifung liefert er den

Citronensäuredimethylester, die **Citrodimethylestersäure**, $\begin{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3 \end{matrix}$, die bei 125—126° schmilzt.

N. Abkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wie die Fettkörper von den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, so leiten sich von den Olefinen Derivate ab, welche man als *Acrylverbindungen* bezeichnet. Die Acrylverbindungen unterscheiden sich von den Fettkörpern durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, weil sie ein Paar doppeltgebundener Kohlenstoffatome besitzen:



Wegen dieser Doppelbindung vermögen die Acrylverbindungen wie die Olefine zwei Atome Halogen (Brom) oder ein Molekül Halogenwasserstoff zu addieren; dabei gehen sie in Halogensubstitutionsprodukte der entsprechenden Fettkörper über:

