

Anhang zu Ricinussäure.

Ricinusöl (*Ol. Ricini, Palmae Christi, de Kerva*). Aus den Samen von *Ricinus communis* L. durch Auspressen zu erhalten. Blafsgelbes, fast weisses (oft im Handel braun vorkommendes), zähes, dickflüssiges Oel. Geruchlos und von mildem Geschmack. Spec. Gewicht 0,954. In der Kälte erstarrt es langsam. Besteht aus leicht schmelzbarem Stearin (Margarin) und Elain, von anderer Zusammensetzung als die der übrigen fetten Oele. Das ganze Oel besteht nach *Saussure* aus 74,18 Kohlenstoff, 11,03 Wasserstoff und 14,79 Sauerstoff. Ist also eins der sauerstoffreichsten Fette. Wird bald rancid und nimmt dann einen äusserst scharfen, kratzenden Geschmack an, der im Schlunde lange anhält. Hierbei und bei der Verseifung, so wie bei der trocknen Destillation (wobei sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt) bilden sich die S. 379 erwähnten eigenthümlichen Säuren. Trocknet langsam an der Luft aus. Mit salpetriger Säure und kaltbereiteter Quecksilbersolution wird es, obwohl sehr langsam, fest und in eine von Elaidin verschiedene Substanz verwandelt. — Das Ricinusöl ist mit absolutem Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Mit gebrannter Magnesia läfst sich ihm die Schärfe nehmen. — Seine Verfälschung mit einem andern fetten Oel läfst sich leicht entdecken, wenn man es mit gleichen Theilen absolutem Weingeist schüttelt, wo sich nichts ausscheiden darf. Soll auch zuweilen mit Crotonöl verfälscht vorkommen. Der äusserst scharfe Geschmack, und wenn es hellgelb ist, auch der scharfe Dunst, den es beim Erwärmen entwickelt, so wie seine heftige purgirende Eigenschaft und die geringere Löslichkeit in Alkohol, zeigen diese Verunreinigung an. — Wird innerlich, als Laxirmittel, gegen den Bandwurm u. s. w., gegeben. — Ueber sogenanntes *künstliches Ricinusöl* s. Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 59.

A n h a n g.

In der Natur vorkommende Fettarten.

Unter fetten Körpern begreift man im Allgemeinen eine Klasse von Verbindungen, welche organische Säuren enthalten in Verbindung mit Glyceryloxid. Sie stellen eine eigenthümliche Art von Salzen dar, welche künstlich noch nicht hervorgebracht werden konnten. In den animalischen Körpern finden sie sich vorzüglich häufig in dem Zellgewebe; im Pflanzenreich in dem Samen, Samenlappen und in dem den Samen umgebenden Fleische (Oliven); sehr selten in der Wurzel (*Cyperus esculentus*). Im flüssigen oder geschmolzenen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge und machen es durchscheinend. Diese Flecken verschwinden nicht durch Liegen an der Luft. Sie werden durch Säuren, Alkalien und Metalloxide zerlegt; durch erstere, insofern sie sich des Glyceryloxids bemächtigen oder dasselbe zerstören; durch die Alkalien, indem diese sich mit den organischen Säuren verbinden und Glyceryloxid abscheiden, was sich in dem Moment des Freiwerdens mit Wasser zu Glyceryloxidhydrat verbindet.

Die letztere Zersetzungsweise hat man früher für einen eigenthümlichen Zersetzungsprocess gehalten und *Verseifung*, *Verseifungsprocess* genannt, bis *Chevreul* durch eine Reihe bewundernswürdiger Untersuchungen den wahren Vorgang aufklärte und seine Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Zersetzungsweisen der Salze nachwies.

Die am häufigsten vorkommenden Fettarten sind Verbindungen des Glyceryloxids mit Talgsäure, Margarin- und Oelsäure; sie finden sich stets gemengt mit einander in den mannigfaltigsten Verhältnissen. Bis jetzt hat man keine einzelne dieser Verbindungen, ohne von einer andern begleitet zu seyn, in der organischen Natur angetroffen.

Wie sich aus den Eigenschaften des talgsauren Glyceryloxids, was wir Stearin, des margarinsauren Glyceryloxids, was wir Margarin, und des ölsauren Glyceryloxids, was wir Olein in dem Folgenden nennen wollen, von selbst ergibt, so ist der Zustand dieser Gemenge je nach dem Vorwalten der einen oder andern dieser Verbindungen verschieden. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Gemenge heißen *Talgarten*, sie enthalten Stearin oder Margarin in überwiegender Menge; die flüssigen Verbindungen heißen *fette Oele*, in diesen ist das Olein vorherrschend; zwischen beiden stehen die *Schmalzarten*, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine weiche und salbenartige Beschaffenheit haben.

Gewöhnlich sind die fetten Körper geruchlos; bei allen, welche sich durch einen eigenthümlichen Geruch vor den andern auszeichnen, ist von *Chevreul* bewiesen worden, dafs derselbe abhängig ist von der Beimischung einer Glyceryloxidverbindung einer eigenthümlichen flüchtigen Säure; diefs ist namentlich der Fall bei der Butter, dem Bockstalg und den Thranarten; ihre Eigenschaften sind bei der Buttersäure, Hircin- und Delphinsäure angegehn worden.

Die Talgarten schmelzen ohne Ausnahme leichter als die Säure oder das Säuregemenge, welches sie enthalten; in der Kälte werden sie härter; im etwas erwärmten Zustande zwischen Papier oder Tuch einem starken Druck unterworfen, läfst sich ein grofser Theil des Oleins davon trennen. Der auf diese Weise behandelte Talg ist weniger schmierig, fester, härter und minder leicht schmelzbar.

Die fetten Oele verhalten sich in niederen Temperaturen den Talgarten vollkommen ähnlich; die kristallisirbaren festen Verbindungen, die sie in Olein gelöst enthalten, scheiden sich entweder rein oder mit Olein verbunden aus; sie werden in hohen Kältegraden fest oder erhalten die Consistenz der Schmalzarten. Im festen oder weichen Zustande geprefst läfst sich das Olein, als das Auflösungsmittel, wie eine Mutterlauge eines Salzes, von den festgewordenen Theilen trennen, und diese behalten alsdann bei gewöhnlicher Temperatur ihren festen Zustand bei. Auf diesem mechanischen Wege gelingt es, alle fetten Oele in Gemenge von kristallisirbaren Glyceryloxidverbindungen und in flüssigbleibende Verbindungen zu trennen.

Die erhaltenen festen Verbindungen schmelzen bei verschiedenen Wärmegraden, und diese Verschiedenheit wird bei übrigen grofser Aehnlichkeit in den äufseren Eigenschaften entweder durch beigemengtes Olein bedingt, oder es sind chemische Verbindungen in bestimmten Verhältnissen von Olein mit Margarin oder Stearin. Diefs ist namentlich bei dem kristallisirbaren Bestandtheil des Olivenöls und dem festen Theil der Cacao-butter, wie von *Pelouze* und *Boudet* bewiesen worden, der Fall.

Die Oele trennen sich durch ihr Verhalten an der Luft, gegen salpetrige Salpetersäure oder gegen salpetersaures Quecksilberoxidul in zwei wohl unterschiedene Klassen.

Die eine dieser Klassen umfaßt die sogenannten *trocknenden Oele*, die andern heißen eigentliche *fette Oele*. Die trocknenden Oele besitzen die Fähigkeit, Sauerstoff mit grofser Begierde aus der Luft anzuziehen und sich damit zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen, welche keine ölartige Beschaffenheit mehr besitzen; sie stellen feste, zähe, durchscheinende, in dünnen Lagen durchsichtige Massen dar, welche zum grofsen Theil in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind.

Bei der Veränderung, welche durch die Sauerstoffaufnahme bewirkt wird, bemerkt man keine Wasserbildung und die Abscheidung einer verhältnismäfsig nur geringen Quantität Kohlensäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxid in Berührung werden sie nicht in Elaidin verwandelt, d. h. sie werden nicht verdickt oder fest.

Ueber die chemische Constitution dieser Verbindungen weifs man höchst wenig, die einzige Analogie, die sie mit den eigentlichen Fetten darbieten, besteht darin, dafs sie durch Alkalien verseift werden, dafs die wässerige

Flüssigkeit einen Gehalt von Glyceryloxid erhält und sich ein alkalisches Salz von mehrentheils weicher, salbenartiger Beschaffenheit bildet. Die Säure dieser Salze durch andere Säuren abgeschieden, besitzt eine öltrartige Beschaffenheit, allein ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten weicht wesentlich von der eigentlichen Oelsäure ab. Sie läßt sich nicht in Elaidinsäure verwandeln, und erleidet an der Luft durch die Einwirkung des Sauerstoffs eine ähnliche Veränderung, wie sie das trocknende Oel, aus dem sie erhalten worden, für sich erfährt. Manche dieser trocknenden Oele halten Margarin oder Stearin in Auflösung, die sich bei niederen Temperatur-Graden daraus absetzen. Von diesen Stoffen rührt ohne Zweifel die Bildung von Margarin- oder Talgsäure her, die man neben der erwähnten eigenthümlichen Oelsäure als Bestandtheil ihrer Seifen findet.

Die fetten Körper in dem Zustande, wie sie aus Theilen von Thieren oder Vegetabilien erhalten wurden, sind höchst selten rein, sie enthalten eingemengtes Zellgewebe, vegetabilischen Eiweißstoff oder Schleim. Die Beimischungen ertheilen den fetten Körpern die Fähigkeit, beim Zutritt der Luft eine eigenthümliche Zersetzung zu erleiden, wobei sich unter andern Produkten ein flüchtiger, widrig schmeckender Körper bildet von sauren Eigenschaften. Mit *Ranzigwerden* bezeichnet man diese Veränderung.

Die beigemengten fremden Materien wirken auf die Fette bei dem Ranzigwerden in einer ähnlichen Weise, wie das Ferment bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten; die Veränderung, die es für sich erfährt, veranlaßt eine Trennung der talg-, margarin- und ölsäuren Verbindung, es werden die fetten Säuren in Freiheit gesetzt und Glyceryloxidhydrat entweder für sich abgeschieden (wie beim Palmöl) oder es wird ebenfalls zersetzt, wie bei den meisten andern Fettarten. Die neugebildeten Produkte, welche das Ranzigwerden bedingen, entstehen demnach auf Kosten der Bestandtheile des Glyceryloxids und der fremden Stoffe durch die Einwirkung des Sauerstoffs. Reines Stearin, Margarin oder Olein ist dem Ranzigwerden nicht unterworfen, und die Fette, deren Gemengtheile sie sind, werden um so weniger leicht ranzig, je weniger fremde Beimischungen sie enthalten. Durch Auskochen mit Wasser und Behandlung mit sehr geringen Mengen alkalischer Flüssigkeiten in der Kälte wird das übelriechende und -schmeckende Produkt des Ranzigwerdens hinweggenommen.

Wirkung der Wärme auf die fetten Körper.

Durch die Einwirkung der Wärme erleiden die fetten Körper eine sehr merkwürdige Veränderung.

Beim anhaltenden Erhitzen zum Sieden entwickeln die fetten Körper kohlen-saures Gas, begleitet von geringen Mengen brennbarer Gase und einem flüchtigen, äußerst durchdringend riechenden, die Augen zu Thränen reizenden Körper, *Akrolein*; sie färben sich dunkler und nehmen beim Erkalten eine weiche, oft salbenartige Beschaffenheit an.

Bei den trocknenden Oelen verändert sich damit ihre Löslichkeit in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, sie werden terpentinähnlich und dick, sie erleiden in diesem Zustande, der Luft ausgesetzt, bei weitem schneller die Veränderung, welche das Oel für sich erfährt (Oelfirnisse).

Bei den fetten Oelen, die man eine Zeitlang einer ihrem Siedpunkt nahen Temperatur ausgesetzt hat, bemerkt man häufig nach dem Erkalten bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidungen von kristallinischen fetten Säuren. Bei den festen Fetten, den Talgarten, tritt der umgekehrte Fall ein; eine Zeitlang zum Sieden erhitzt, sind sie nach dem Erkalten weicher, als sie vorher waren, und schmelzen jetzt bei niederen Wärme-graden.

Eben so merkwürdig ist das Verhalten der Fette bei der trocknen Destillation.

Die fetten Oele kommen weit über dem Schmelzpunkte des Bleis ins Sieden. Bei dieser hohen Temperatur wird das Glyceryloxid, dem alle Flüchtigkeit abgeht, zersetzt; man erhält neben den Produkten, die hieraus hervorgehen, die freigewordenen fetten Säuren und ihre Zersetzungsprodukte. Es entwickeln sich geringe Mengen kohlen-saures und brennbares Gas und das oben erwähnte flüchtige, durchdringend riechende Produkt.

Die Beschaffenheit der übergehenden Produkte ist je nach der Dauer der Destillation verschieden. Wenn das übergegangene Produkt dem Volumen nach die Hälfte oder $\frac{2}{3}$ des Oels beträgt, was man der Destillation unterworfen hat, so bleibt ein dunkelbraun oder schwarz gefärbter Rückstand, welcher knäuelhaft oder weich ist, in der Kälte fester und elastisch wird; er löst sich in Alkalien zu einer schäumenden Flüssigkeit auf, welche keine Margarín- oder Talgsäure enthält.

Die erste Hälfte des übergehenden Destillats ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, von der Consistenz der Butter; das zuletzt kommende ist flüssiger. Je langsamer die Destillation vorgenommen wurde, d. h. je niedriger die Temperatur war, bei der sie vor sich ging, desto fester ist das erhaltene Destillat. Das Destillat besitzt einen höchst durchdringenden Geruch, der von einem andern, nach ranzigem Fett, begleitet ist. Durch Schmelzen und Kochen mit Wasser lassen sich beide hinwegnehmen. Das Wasser nimmt damit eine saure Reaction an, und erhält die Fähigkeit, essigsaures Bleioxid in weissen Flocken zu fällen.

Die erste Hälfte des Destillats löst sich in wässerigen Alkalien vollkommen auf und liefert eine feste weisse Seife; die letzten Produkte hinterlassen bei der Behandlung mit Alkalien ein flüchtiges farbloses Oel. Werden die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette der Destillation unterworfen, so sind die flüchtigen Produkte identisch mit den aus den fetten Oelen erhaltenen. Die sich verdichtenden Produkte werden bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber sie besitzen stets eine weichere Beschaffenheit als der Talg, aus dem sie erhalten wurden. Die schnellere oder langsamere Destillation, d. h. die höhere oder niedere Temperatur, zeigt auch hierauf einigen Einfluss. Gegen Alkalien verhält sich dieses Destillat ähnlich wie das von fetten Oelen; es besteht großentheils aus fetten Säuren, denen ein flüchtiges Oel beigemischt ist, was mit Alkalien keine Verbindung eingeht. Die letzten Produkte dieser Destillation enthalten am meisten von diesem Oel, die ersten sind frei davon.

Unterwirft man die festgewordene Masse einem starken Druck, so werden die flüssigen Theile davon getrennt und man behält eine feste Masse, die 36—45 p. c. des Talgs ausmacht.

Wie aus dem Vorhergehenden sich ergibt, besitzen die Produkte der Destillation flüssiger und fester Oele eine verschiedene Beschaffenheit; die flüssigen Fette, die Oele, liefern ein festes oder weiches Produkt, die festen Fette oder Talgarten geben ein Produkt von minder fester Beschaffenheit, als sie vorher besaßen.

In beiden findet sich eine feste und eine flüssige, der Oelsäure in ihren Eigenschaften ähnliche Säure. In der Menge, in welcher man die erstere aus den Produkten der Zersetzung der festen Fette erhält, war sie vorher nicht darin nachweisbar, alle Talgsäure, welche einen Hauptbestandtheil vor der Destillation ausmachte, ist nach derselben verschwunden.

Die andern Produkte der Destillation fester Körper sind Fettsäure und eine höchst durchdringend riechende, die Augen heftig reizende, höchst flüchtige Substanz, welche die Gase begleitet und den flüssigen Produkten beigemischt ist. *Berzelius* hat diese Substanz mit dem Namen *Akrolein* bezeichnet, sie ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt. Werden, bei der Destillation von Schweineschmalz oder Olivenöl, die flüchtigeren Produkte in mehreren wohl abgekühlten, mit Wasser halb gefüllten Flaschen aufgefangen, so findet sich in der 2ten und 3ten Flasche das meiste

Akrolein; auf dem darin enthaltenen Wasser schwimmt eine ölartige Flüssigkeit, welche eine große Menge davon enthält, allein auch in dem Wasser ist eine beträchtliche Portion gelöst. Schüttelt man das aufschwimmende flüchtige Öl mit seinem zwanzigfachen Volum Wasser, so verschwindet der größte Theil davon und das Wasser erhält den Geruch des Akroleins. Wird das aufschwimmende Öl getrennt und die klare wässrige Auflösung im Wasserbade der Destillation unterworfen, so geht, lange vor dem Siedpunkt des Wassers (52°), eine ölartige, wieder in Wasser lösliche Materie über, welche den furchtbaren Geruch des Akroleins im höchsten Grade besitzt. Diese Materie ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie Sauerstoff aus der Luft anzieht, wobei sie eine saure Reaction annimmt; sie läßt sich selbst in hermetisch verschlossenen Gefäßen nicht ohne Zersetzung aufbewahren, sondern sie geht nach und nach in einen weißen flockigen Körper über, welcher im trocknen Zustande nicht die geringste Aehnlichkeit mit Fetten besitzt, er ist geschmack- und geruchlos, in Aether, Wasser, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Ölen, Säuren und alkalischen Laugen völlig unlöslich und unzersetzbar, und wird kaum durch schmelzendes Kalihydrat verändert. Die nemliche Veränderung erleidet das Akrolein beim Aufbewahren in seiner wässrigen Auflösung. Setzt man der frischen wässrigen Akroleinlösung Kalilauge zu, so färbt sie sich braun; bringt man Akrolein in Aether, welcher mit Ammoniakgas gesättigt ist, so verschwindet augenblicklich sein Geruch, es entsteht ein weißer Niederschlag einer Ammoniakverbindung, aus der sich das Akrolein nicht mehr darstellen läßt.

Keine der bis jetzt bekannten fetten Säuren liefert, wenn sie in reinem Zustande destillirt werden, die kleinste Spur von diesem Akrolein; es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als die Entstehung desselben von einer Zersetzung des Glyceryloxids abzuleiten, aus dem man in der That bei der Destillation im Hydratzustande diesen riechenden Stoff erhält.

Keine der bis jetzt bekannten kristallisirbaren fetten Säuren liefert bei trockner Destillation *Fettsäure*, oder, wenn man will, ein Destillat, was eine in Wasser lösliche kristallisirbare, Bleisalze in weißen Flocken fällende Säure enthält; wohl aber entsteht *Fettsäure* durch Destillation von allen Oelsäuren und allen Fetten, welche Oelsäure enthalten.

Das Auftreten des Akroleins bei Destillation irgend eines Fettes kann als strenger Beweis für die Gegenwart einer Glyceryloxidverbindung, und das Auftreten der Fettsäure bei derselben Operation als Beweis für die Gegenwart einer Oelsäure angesehen werden. Nur das Ricinusöl macht in Beziehung auf die Fettsäure die einzige bekannte Ausnahme.

Die feste kristallisirbare, in dem Destillationsprodukt des Ochsen-, Hammeltalgs, Schweineschmalz, Olivenöl, Mohnöl, Leinöl und Mandelöl enthaltene fette Säure ist *Margarinsäure*.

Das Ricinusöl, ausgezeichnet von allen andern fetten Ölen durch seine große Löslichkeit in Alkohol, giebt bei seiner trocknen Destillation eben so abweichende Produkte. Es siedet bei 265°, wobei sich Akrolein entwickelt und flüssige Produkte übergehen, welche im Anfang aus einem flüchtigen in Alkalien unlöslichen, zuletzt in fetten Säuren bestehen, welche mit Alkalien lösliche Seifen bilden. Wenn etwa $\frac{1}{5}$ von dem Volumen des Ricinusöls an Produkten abgegangen ist, so erstarrt plötzlich die Masse in der Retorte zu einer schwammigen, elastischen, gelben, nach Behandlung mit Alkohol zerreiblichen, in der Hitze, ohne zu schmelzen, sich zersetzenden Substanz, welche sich weder in fetten und flüchtigen Ölen, noch in Aether, Alkohol, Wasser und Säuren löst. Nur in kaustischen Alkalien ist es in der Wärme löslich zu seifenartigen Gemischen, welche bei Zusatz von Säuren eine zähe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Substanz fallen lassen, die alle Eigenschaften einer Säure besitzt.

Unterwirft man die flüchtigen Produkte der Zersetzung des Ricinusöls durch den Einfluß der Wärme einer Destillation mit Wasser, so erhält man ein Gemenge mehrerer flüchtigen Substanzen, in Gestalt eines farb-

losen Oels, von eigenthümlichem Geruch und ätherischem, hintennach scharfem Geschmack; dieses Oelgemenge siedet für sich bei 100° bei stets steigender Temperatur, es ist mischbar mit Alkohol und Aether. Bei einer Temperatur von -5° längere Zeit sich selbst überlassen, erstarrt es zu einer kristallinischen Masse, welche beim Pressen zwischen Papier ein flüssigbleibendes Oel abgiebt, während ein fester weißer kristallinischer Rückstand bleibt, welcher, in warmem Alkohol oder Aether gelöst, nach dem Erkalten in feinen Flocken kristallisirt. Dieser kristallinische Körper, von welchem *Bussy* und *Lecanu* nicht bemerken, ob er mit Wasser noch destillbar ist, schmilzt bei 37—40° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer harten, glänzenden, brüchigen, klingenden Masse; Aether löst im Sieden $\frac{1}{5}$ seines Gewichts, er löst sich in Eisessig und wird durch Kalium zersetzt. In Schwefelsäure und Salpetersäure werden die Kristalle flüssig, ohne sich aufzulösen.

Unterwirft man das von den flüchtigen Theilen befreite Produkt der Destillation des Ricinusöls einer zweiten Destillation für sich, so geht im Anfang eine feste weiße butterartige Substanz von sauren Eigenschaften über, die, durch Pressen zwischen Papier von dem flüssigen Theil befreit, bei 22° schmilzt und in höherer Temperatur ohne Zersetzung sich verflüchtigt. Diese Säure ist in Alkohol und Aether löslich und daraus kristallisirbar, sie verbindet sich mit den Basen zu seifenartigen Salzen, ihre Verbindung mit Bittererde ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie aus ihrer alkoholischen Auflösung kristallisirt. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist nicht bekannt, sie gab bei der Analyse 73,56 Kohlenstoff, 9,86 Wasserstoff und 16,58 Sauerstoff. Diese feste Säure ist begleitet von einer ölartigen (*Elaiodinsäure*), deren Eigenschaften sehr wenig erforscht sind.

Philosophenöl (Ol. philosophorum), aus fettem Oel durch trockne Destillation zu erhalten. Man tränkt Ziegelpulver mit Baumöl oder einem andern fetten Oel, setzt wohl auch noch Kalk zu und destillirt. — Ein hell- oder dunkelbraunes, etwas dickflüssiges, stinkendes Oel; reagirt sauer. Enthält außer Paraffin, Eupion, und Kreosot, viel Oel- und Margarinsäure, Fettsäure und Essigsäure. — Wird in der Thierarzneikunde verwendet. — Durch wiederholte Rectifikation wird es in ein fast wasserhelles, sehr durchdringend riechendes Oel, reich an Eupion, umgewandelt, welches nach *Buchner*, innerlich genommen, giftige Eigenschaften (von Kreosotgehalt) besitzt.

Oelgas.

Treibt man die Dämpfe von fetten Körpern durch glühende Röhren, oder läßt man sie im geschmolzenen Zustande tropfenweise in glühende Gefäße fallen, so werden sie vollständig zersetzt. Mit Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes an Kohle zerfallen sie gänzlich in luftförmige und bei niederer Temperatur flüssige Produkte, die auf der einen Seite aus Kohlenoxid- und auf der andern aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen. Auf dieser Zersetzungsweise beruht die Anwendung sehr geringer Sorten fetter Oele; zur Gasbeleuchtung namentlich werden in England hierzu Stockfischthran und Abfälle von andern fetten Materien, die zu anderweitigem Gebrauch kaum mehr dienen können, benutzt. Das Verfahren der Oelgasbereitung ist von *Taylor* erfunden und in Anwendung gebracht worden.

Der Apparat, welcher hiezu benutzt wird, ist sehr einfach. Er besteht aus einem Cylinder von Gulseisen, in welchen man in schwach glühendem Zustande das in Gas zu verwandelnde Oel fließen läßt; um die zersetzende Oberfläche des Cylinders zu vermehren, ist derselbe mit Steinen oder gewöhnlich mit Coaks locker angefüllt; an dem einen Ende des Cylinders fließt das Oel ein, es verdampft in dem glühenden Raume

und der Dampf wird zersetzt, indem er durch die ganze Länge des Cylinders streicht. Eine Röhre an dem entgegengesetzten Ende des Cylinders führt das Gas durch ein mit Oel angefülltes Gefäß, worin sich das nicht in Gas verwandelte Oel verdichtet; aus diesem Gefäß wird es ohne weitere Reinigung in einen Gasbehälter geleitet, aus dem es durch Röhren an die Orte geführt wird, wo es zur Beleuchtung dienen soll. Die Produkte der Zersetzung der fetten Körper auf dem angegebenen Wege sind je nach der Temperatur höchst verschieden. Bei mäfsiger Rothglühhitze wird das Oel beinahe ohne Rückstand in Kohlenoxid, ölbildendes Gas, dampfförmige höchst flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen, Sumpfgas und geringe Mengen von freiem Wasserstoffgas zersetzt, bei höheren Temperaturen setzt sich mehr Kohle ab, die Menge des ölbildenden Gases und der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe nimmt ab, die Menge des Sumpfgases nimmt zu, wodurch sich die Leuchtkraft des Gases vermindert.

Das specifische Gewicht der Gase steht in umgekehrtem Verhältnifs zu der Temperatur, bei der sie erzeugt worden sind, es wechselt von 1,110 bis 0,464. Dasjenige, was zur Beleuchtung am vortheilhaftesten befunden wurde, ist 0,900. 100 Vol. eines Gases der letzteren Qualität bedurften zur Verbrennung 160 Vol. Sauerstoff und bestanden aus 38 Vol., die durch Chlor condensirt wurden (ölbildendes Gas oder demselben ähnliche Verbindungen), 46 Vol. Sumpfgas, 9,5 Vol. Kohlenoxid, 3 Vol. Wasserstoffgas und 3 Vol. Stickstoff. Die Leuchtkraft des Oelgases von 0,900 spec. Gewicht ist nahe die doppelte des besten Steinkohlengases von 0,600 spec. Gew. (aus Cannelkohle), sie beträgt das drei- bis drei und einhalbfache, verglichen mit dem Steinkohlengase aus gewöhnlicher Backkohle. Als Mittel, um dampfförmige Kohlenwasserstoffverbindungen den gasförmigen Produkten der trocknen Destillation fetter und anderer Materien zu entziehen, kann mit Vortheil concentrirte Schwefelsäure oder Olivenöl angewendet werden, die sich damit beide verbinden und eine Condensation zu Wege bringen (*Faraday*). 100 Vol. Oelgas verminderten sich, mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, um 22,76 Vol., die man von den obigen 38 Vol. abzuziehen hat, um das Volumen des beigemischten ölbildenden Gases zu bekommen.

Für eine gleiche Menge Licht ergeben sich folgende Werthe für Oel, was in einer wohlconstruirten Lampe mit constantem Oel-Niveau gebrannt wird, Steinkohlengas und Oelgas:

Dauer der Beleuchtung.	Verbrauch.
1 Stunde	42 Grammen Oel.
do.	106 — 110 Litres *) Steinkohlengas.
do.	28 — 30 Litres Oelgas.

Der Verbrauch des Steinkohlengases beträgt für die Röhrenöffnungen der gewöhnlichen Gasflammen 138 Litres, für Oelgas 38 Litres auf die Stunde. Die damit erzeugten Lichtmengen stehen zu einer Oelflamme (Argand'sche Lampe mit constantem Oelniveau), welche 42 Grm. Oel in einer Stunde verbraucht, in dem Verhältnifs wie 127 : 100. Eine Gasflamme dieser Art besitzt die Leuchtkraft von 12 Talgkerzen (6 auf das \mathcal{B}) und von 9 Wachskerzen (5 auf das \mathcal{B}). Die Röhren, aus denen das Gas herausströmt und brennt, besitzen die Form von Argand'schen Lampen; die Oeffnung, in welcher bei diesen der Docht eingelassen wird, ist durch einen Ring von Stahl geschlossen, der mit sehr feinen Löchern durchbohrt ist.

1 Kilogramm Oel giebt im Durchschnitt 830 Litres Gas. Da nun 42 Grm. Oel dieselbe Lichtmenge erzeugen, wie im Mittel 29 Litres Oelgas, so entsprechen diese 830 Litres Gas 1202 Grm. Oel. Es bedarf mithin 1202 Grm. Oel in Lampen gebrannt, um denselben Effect hervorzubringen, wie 1000 Grm. Oel, was in Form von Gas gebracht worden ist. Es stellt sich

*) 1 Litre = $\frac{1}{2}$ Darmstädter Maas.

demnach bei der Verwandlung des Oels in Gas ein Gewinn an Leuchtkraft in dem Verhältniß wie 1000 : 1202 heraus; dieser Gewinn ist aber nur für sehr wenige Orte groß genug, um die Kosten der Darstellung (Aufwand an Feuer-Material etc., Interessen des Kapitals) zu decken; er beruht ausschließlich auf dem Unterschied der Preise der zur Gasgewinnung angewendeten und zur Beleuchtung in Lampen dienenden Oele. (*Dumas Traité de Chimie I. p. 640 etc.*)

Die im Vorhergehenden erwähnten dampfförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen sind von der verschiedensten Beschaffenheit. Versuche, die man in London angestellt hatte, um zusammengepresstes Oelgas in tragbaren Gasbehältern zur Beleuchtung zu benutzen, gaben *Faraday* zur Entdeckung von wenigstens drei, bestimmt durch ihren Zustand und ihre Flüchtigkeit von einander verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen Veranlassung.

Aus 1000 Kubikfuß Oelgas condensiren sich, wenn sie bis auf $\frac{1}{30}$ ihres Volumens bei gewöhnlichem Luftdruck zusammengepresst werden, etwa 4 Litres (2 Darmstädter Maas) flüchtige Flüssigkeiten. Setzt man dieselben einer sehr gelinden Wärme aus, welche $35-36^\circ$ nicht übersteigen darf, und leitet man den sich bildenden Dampf durch eine bis -18° erkälte Röhre, so verdichtet er sich zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit, die über dieser Temperatur wieder Gaszustand annimmt, sie besteht aus *doppelt condensirtem Kohlenwasserstoff*.

Die fortgesetzte Destillation erfordert, um den Rückstand im Sieden zu erhalten, höhere Temperaturen. Von der Wärme der Hand steigt der Siedpunkt zuletzt bis auf 120° . Zwischen 80 bis 87° hält sich der Siedpunkt am längsten unverändert; wird das bei diesen Temperaturen erhaltene Destillat in eine Kältemischung gebracht, so erstarrt ein großer Theil davon zu einer weißen kristallinischen Masse, von der man eine eingemengte Flüssigkeit durch Abgießen und Pressen zwischen Fließpapier befreien kann. Diese Substanz ist reines *Benzol* (s. S. 76).

Das flüssige Oel, aus welchem das Benzol sich abgesetzt hat, besitzt den nemlichen Siedpunkt wie das Benzol, allein es läßt sich bis auf -18° abkühlen ohne zu erstarren, bei $15,5^\circ$ besitzt es in flüssigem Zustand ein spec. Gewicht von $0,86$, im Gaszustand von $2,96$; nach seiner Gewinnungsweise ist es bei -18° mit Benzol, was darin löslich ist, gesättigt, was einige Ungewißheit über seine Zusammensetzung läßt. *Faraday* erhielt bei der Analyse Wasserstoff und Kohlenstoff in dem Verhältniß wie $1 : 8,764$. Da nun das Benzol diese beiden Elemente in dem Verhältniß wie $1 : 12$ enthält und eine Beimischung desselben den Kohlenstoffgehalt des Oels vergrößern mußte, so ist es höchst wahrscheinlich, daß es beide Bestandtheile zu gleichen Aequivalenten ($1 : 6$), also in dem Verhältniß wie in dem ölbildenden Gas enthält. Durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure unterscheidet sich dieser Körper wesentlich von dem Benzol, die Schwefelsäure wird unter Erhitzung schwarz und es scheidet sich eine gelbe leichtere Flüssigkeit ab, die von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung mehr erfährt.

Das Destillat, welches bei $93,3^\circ$ überging, enthielt Wasserstoff und Kohlenstoff im Verhältniß wie $1 : 9,17$; bei $98,9^\circ$

beide	—	—	—	$1 : 8,91$; bei $104,4^\circ$
—	—	—	—	$1 : 8,46$.

Das bei niedrigen und den höchsten Siedpunkten abgeschiedene Produkt nähert sich in seiner Zusammensetzung dem ölbildenden Gas. Die an Kohlenstoff reichsten Produkte liegen in Hinsicht auf ihre Flüchtigkeit in der Mitte zwischen beiden. Alle diese Produkte widerstehen der Einwirkung von Alkalien und werden von Schwefelsäure heftig angegriffen.

Was die flüchtigsten Produkte betrifft, so beobachtete *Faraday*, daß ihre bei $10-15^\circ$ gebildeten Dämpfe eine Materie enthalten, die, in einen auf -18° abgekühlten Ballon geleitet, sich zu Nadeln verdichtet, welche bei -14 bis -13° wieder verschwinden.

Vierfach verdichteter Kohlenwasserstoff.

Das flüchtigste Produkt der Zersetzung von fetten Oelen in der Glühhitze besitzt die nemliche Zusammensetzung wie das ölbildende Gas und unterscheidet sich von diesem bei gewöhnlicher Temperatur dadurch, dafs es in 1 Vol. die doppelte Menge Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Bei -18° stellt dieser Kohlenwasserstoff eine farblose, äufserst leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von 0,627 spec. Gewicht bei 12° im flüssigen und 1,9607 im Gaszustande. Bei 0° besitzt er die Beschaffenheit eines permanenten Gases, er ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender Flamme, wird von Wasser, alkalischen und sauren Flüssigkeiten in geringer Menge, reichlich in Alkohol aufgenommen. Olivenöl absorbiert sein 6faches, concentrirte Schwefelsäure nahe ihr 100faches Volum; die Säure erhitzt und schwärzt sich, ohne übrigens schwefelige Säure zu entwickeln, Zusatz von Wasser verursacht Trübung ohne Gasentwicklung. Mit Chlorgas vereinigt er sich zu einer dem Oel der holländischen Chemiker in seiner Zusammensetzung und Eigenschaften, bis auf den Geschmack, welcher hintennach bitter ist, gleichen Verbindung; aber mit einem Ueberschufs von Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird er nicht in anderthalb Chlorkohlenstoff, sondern in eine zähe Flüssigkeit verwandelt, welche Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Verhalten der fetten Körper gegen einfache Körper.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf die flüssigen und festen Fette ist S. 381 erwähnt worden.

Die trocknenden und eigentlichen fetten Oele lösen in der Wärme Schwefel auf, wobei sich, wenn die Temperatur sehr hoch steigt, meistens Schwefelwasserstoffgas entwickelt; geschieht die Auflösung bei gelinder Wärme, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Schwefels wieder ab; im ersten Fall, wo eine Zersetzung des Oels stattgefunden hat, findet diese Abscheidung nicht statt. Eine Verbindung von Schwefel mit Leinöl, verdünnt mit Terpentinöl, wird in der Arzneikunde unter dem Namen *Schwefelbalsam* angewendet.

Schwefelbalsam. (Oleum Lini sulphuratum. Corpus pro balsamo sulphuris.)

§. 190. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Leinöl bis zum schwachen Sieden in einem irdenen Gefäße erhitzt und nach und nach unter schwachem Umrühren $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Schwefel in kleinen Portionen zugesetzt; wobei Vorsicht angewendet werden mufs, um Entzündung zu verhüten. Mit einem gut schließenden Deckel läßt sich die Flamme des brennenden Oels leicht ersticken.

Bei vollkommener Auflösung des Schwefels erhält man nach dem Erkalten eine dicke, klebende, gelatinöse Masse von dunkelbrauner Farbe und widerlichem Geruch.

Ein Theil dieser Masse in zwei Theilen Terpentinöl gelöst, giebt das *schwefelhaltige Terpentinöl* (*Balsamus sulphuris terebinthinatus*); es dient zum äufseren Gebrauche. Wird statt des Terpentinöls *Anisöl* genommen, so erhält man das *schwefelhaltige Anisöl* (*Oleum Anisi sulphuratum, Balsamus sulphuris anisatus*), welches zum inneren Gebrauche dient.

Die Verbindung des Schwefels mit Leinöl giebt in siedendem Alkohol Schwefel und unverändertes Oel ab, und hinterläßt eine Substanz von dunklerer Farbe und stärkerer Consistenz. Sie wird durch Alkalien nicht verändert und ist in Aether und Oelen löslich. An der Luft wird diese Schwefelverbindung härter und elastisch, sie verliert damit ihre Löslichkeit in Aether. Die nemliche Veränderung erleidet ihre Auflösung in fetten Oelen. Dem Lichte ausgesetzt wird sie gebleicht. Der trocknen Destillation ausgesetzt bleibt zuletzt eine schwarze poröse Masse, welche 44,66 Schwefel und 55,34 Kohlenstoff enthält, was einer Verbindung von 3 At. Kohlenstoff mit 1 At. Schwefel nahe entspricht. Durch Behandlung mit Aether färbt sie sich, und hinterläßt nach dem Verdampfen schwarze glänzende Blättchen. (*Radig.*)

Die fetten Oele lösen in der Hitze das Selen, die Auflösung desselben in Olivenöl ist im durchfallenden Lichte pomeranzengelb, im reflectirten blafsroth und opalisirend, bei gewöhnlicher Temperatur ist sie salbenartig, sie wird im Moment des Gestehens farblos und besitzt keinen Geruch. (*Berzelius.*)

Die fetten Körper lösen Phosphor, wiewohl in geringer Menge; 100 Theile Mandel-, Mohn- und Olivenöl lösen nach *Buchholz* in der Kälte 2,8, bei 100° 4 Theile Phosphor. Zum Lösen des Phosphors in den Oelen wirft man denselben in ganzen Stücken in die Oele, welche in einem verschließbaren Gefäße bis zur Siedhitze des Wassers mehrere Stunden damit erwärmt werden. Durch häufiges Schütteln wird die Auflösung beschleunigt; nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen oder ungelösten Phosphor und bewahrt sie vor der Luft geschützt auf. Eine gesättigte Auflösung von Phosphor in Olivenöl enthält etwa 4 p. c. Phosphor, unter dem Namen *l'huile phosphorée* wird sie in Frankreich in der Medicin angewendet.

Die phosphorhaltige Pomade (*Pommade phosphorée*) wird aus Phosphor und Schweinefett bereitet. In einen bis zum Schmelzpunkte des Phosphors erwärmten Mörser bringt man 1 Theil Phosphor und so viel Schweinefett, daß derselbe nach dem Schmelzen davon bedeckt wird. Durch anhaltendes Reiben wird derselbe in dem Oel aufs sorgfältigste vertheilt, man setzt alsdann so viel Schweinefett hinzu, daß die Quantität desselben 50 Th. beträgt. Man kann das Ganze nun in einer Schale bis auf 100° erhitzen, wo aller Phosphor verschwindet. Während dem Erkalten wird durch beständige Bewegung die Abscheidung des Phosphors in größeren Massen verhindert.

Die phosphorhaltigen Fette leuchten im Dunkeln, diese Eigenschaft wird durch Zusatz von Terpentinöl und andern flüchtigen Oelen augenblicklich vernichtet.

Chlor und *Brom* üben auf alle fetten Körper einen zersetzenden Einfluß aus, es wird Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gebildet, welche entweicht, und es entsteht eine Chlor- und Bromverbindung, sie sind bis jetzt nicht näher untersucht.

Iod löst sich in den meisten Fetten unter brauner Färbung auf, die sich nach einiger Zeit verliert.

Verhalten der Fette gegen Säuren.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die fetten Körper tritt Zersetzung ein. Ist die Menge der Schwefelsäure gering, so erstreckt sich die Zersetzung auf eine Trennung des Glyceryloxids, was sich mit der Schwefelsäure verbindet (*acide sulfoadipique*), von den damit verbundenen fetten Säuren. Talg und Schweineschmalz, welche mit $\frac{1}{2}$ Schwefelsäurehydrat gemischt werden, geben eine röthliche Verbindung, die mit siedendem Wasser ausgewaschen ein Gemenge von Talg- und Oelsäure hinterläßt. Bei mehr Schwefelsäure entstehen bei fetten Oelen sehr merk-

würdige Veränderungen, welche in Beziehung auf Olivenöl von *Fremy* einer Untersuchung unterworfen worden sind.

Produkte der Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf fette Oele.

Rüböl, Mandelöl und Olivenöl lassen sich mit Schwefelsäurehydrat, wenn es in kleinen Portionen zugesetzt wird, in jedem Verhältniß mischen, es entstehen hierbei Verbindungen besonderer Art, die man früher *saure Seifen* nannte, indem sie sich bei einem gewissen Verhältniß Schwefelsäure in Wasser lösen.

Läßt man zu Olivenöl, nach *Fremy*, bei niederer Temperatur und Vermeidung aller Erhitzung, nach und nach tropfenweise sein halbes Volum Schwefelsäurehydrat unter beständigem Umrühren zufließen, so wird das ölsäure Glyceryloxid und das margarinsäure Glyceryloxid, welche die Bestandtheile des Olivenöls ausmachen, zersetzt. Eine Portion Schwefelsäure verbindet sich mit dem Glyceryloxid zu saurem schwefelsaurem Glyceryloxid, eine andere vereinigt sich mit Oelsäure und Margarinsäure zu schwefelsaurer Oel- und Margarinsäure. Die Mischung färbt sich schwach, wird dickflüssig und zähe. Wenn sie 24 Stunden sich selbst überlassen und mit ihrem doppelten Volum kaltem Wasser vermischt wird, so tritt eine Scheidung ein. Schwefelsäure Margarin- und Oelsäure sind beide in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich, und begeben sich deshalb, wenn nicht zuviel Wasser zugesetzt wurde, auf die Oberfläche der Mischung, wo sie sich in Gestalt eines Syrups sammeln; die darunter schwimmende sehr saure Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure und schwefelsaures Glyceryloxid.

Wenn das aufschwimmende Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und Oelsäure mit wenig Wasser gewaschen, sodann mit mehr Wasser zusammengebracht wird, so löst sich alles auf. Die Auflösung besitzt einen sauren öligen, hintennach bitteren Geschmack, sie kann mit Alkalien ohne Fällung neutralisirt werden und diese Mischungen geben mit andern Metallsalzen Niederschläge, welche unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol sind.

Die schwefelsäure Margarinsäure ist bis jetzt nicht von der schwefelsauren Oelsäure getrennt worden.

Bildung und Darstellung der Metamargarin-, Hydromargaritin-, Hydromargarin-, Metolein- und Hydroleinsäure.

Das Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und schwefelsaurer Oelsäure erleidet für sich eine Zersetzung, wenn sie in wässriger Auflösung sich selbst überlassen bleiben. Diese Zersetzung erfolgt augenblicklich durch Sieden der wässrigen Lösung; in beiden Fällen sind die erhaltenen Produkte verschieden von einander.

Bei dieser Metamorphose trennt sich die Schwefelsäure von der Margarin- und Oelsäure, und aus jeder von beiden letzteren entstehen zwei neue in ihren Eigenschaften von einander abweichende Verbindungen.

Aus der Margarinsäure entsteht *Metamargarin-* und *Hydromargaritinsäure*.

Aus der Oelsäure entsteht *Metolein-* und *Hydroleinsäure*.

Geschieht die Zersetzung der wässrigen Auflösung bei Siedhitze, so scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit die vier so eben genannten Säuren in Form einer Oelschicht ab. Durch Behandlung derselben mit heißem Alkohol löst sich eine Verbindung von Metamargarinsäure und Hydromargaritinsäure sowie Hydroleinsäure auf, es bleibt die Metoleinsäure größtentheils ungelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Auflösung kristallisirt die Verbindung von Metamargarin- und Hydromargaritinsäure aus und Hydroleinsäure bleibt gelöst. Die Verbindung der beiden ersten

Säuren besitzt alle Eigenschaften einer eigenthümlichen Säure, sie können durch Lösungsmittel nicht von einander geschieden werden und bilden mit Basen eine besondere Reihe von Salzen. *Fremy* gab ihr dieses eigenthümlichen Verhaltens wegen den Namen *Hydromargarinsäure*.

Wird das Gemenge von schwefelsaurer Margarin- und Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser gelöst und sich selbst überlassen, so scheidet sich sehr bald ein Gemenge von Metamargarinsäure mit Metoleinsäure ab, während Hydromargaritinsäure gelöst bleibt.

Wird diese Lösung, d. h. die Verbindung dieser beiden Säuren, mit Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so trennen sie sich von der Schwefelsäure und begeben sich in geschmolzenem Zustande auf die Oberfläche der heißen Flüssigkeit.

Zur Darstellung und Scheidung der Metamargarin- und Metoleinsäure unterwirft man das Gemenge dieser beiden Säuren, was sich aus der Auflösung der schwefelsauren Margarin- und Oelsäure in kaltem Wasser beim ruhigen Stehen abgeschieden hat, einem starken Drucke zwischen Fliesspapier und erhitzt die rückbleibende feste Masse mit Weingeist von 36° B. Die Metamargarinsäure löst sich darin mit Leichtigkeit auf, während von diesem Lösungsmittel nur wenig Metoleinsäure aufgenommen wird. Die beim Abdampfen und Erkalten erhaltenen Kristalle der Metamargarinsäure werden durch weitere Behandlung und Kristallisation aus Alkohol rein und frei von Metoleinsäure erhalten.

Der Metoleinsäure entzieht man die aufgelöste Metamargarinsäure durch mehrmalige Behandlung mit heissem Alkohol und Aussetzen einer Temperatur von mehreren Graden unter 0°, wo sich die letzten Spuren der Metamargarinsäure absetzen.

Die Trennung der Hydromargaritin- von der Hydroleinsäure läßt sich noch leichter bewerkstelligen; die erstere ist nemlich in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, während die letztere beinahe in allen Verhältnissen davon aufgenommen wird.

Man vertheilt deshalb das Gemenge beider Säuren, was man beim Kochen der Flüssigkeit erhält, aus der sich keine Metamargarin- und Metoleinsäure mehr abgesetzt hat, in kaltem Weingeist und wäscht sie damit so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nichts Oeliges mehr hinterläßt; die letzten Spuren von Hydroleinsäure trennt man von dem Rückstande, indem man ihn mehrmals aus heissem Alkohol kristallisiren läßt. Die zuletzt erhaltenen Kristalle sind reine Hydromargaritinsäure.

Die Hydroleinsäure schlägt man durch Zusatz von Wasser aus ihren weingeistigen Auflösungen nieder und befreit sie durch Aussetzen einer niederen Temperatur von der gelösten Hydromargaritinsäure, die sich in diesem Falle kristallinisch abscheidet.

Metamargarinsäure.

Symb.: $mMr + 3aq$. *Bildung und Darstellung* s. das Vorhergehende.

Eigenschaften: Beim Erkalten der geschmolzenen Metamargarinsäure erhält man farblose, durchsichtige, verfilzte Nadeln von geringer Härte; aus Alkohol und Aether kristallisirt sie in warzigen Kristallen oder in glänzenden glimmerähnlichen Blättchen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt und geseht bei 50° zu einer durchscheinenden Masse. Für sich der Destillation unterworfen verflüchtigt sie sich unter Zeichen von Zersetzung.

Die Metamargarinsäure verbindet sich mit Basen zu den metamargarinsauren Salzen; mit einem Ueberschuß von Bleioxid zusammengesmolzen verliert sie 3 At. Wasser, welche durch 2 Aeq. Metalloxyd ersetzt werden, ein Verhalten, was ungewöhnlich ist. Erhitzt man Metamargarinsäure mit etwas überschüssiger Kalilauge, so erhält man eine durchsichtige

Masse, welche mit Alkohol ausgekocht nach dem Erkalten desselben körnige, ziemlich harte Kristalle liefert.

Nach *Fremy* ist dieses Salz saures metamargarinsaures Kali, es ist löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Wein-geist; die letztere Lösung röthet die Lackmuskur, die Röthung verschwindet bei Zusatz von Wasser. Wird die Metamargarinsäure mit einem großen Ueberschuß von Kalilauge behandelt, so erhält man, wenn die Verbindung mit geringen Quantitäten Alkohol behandelt wird, ein Salz, welches sich aus seinen Auflösungen stets in Form einer Gallerte absetzt. *Fremy* betrachtet es als neutrales Salz.

Löst man das saure metamargarinsäure Kali in Alkohol auf und setzt nach und nach geringe Mengen Wasser zu, so schlägt sich reine kalfreie Metamargarinsäure in perlmutterglänzenden Schuppen nieder.

Eine Auflösung des nemlichen Salzes in 100 Th. Wasser nimmt nach einigen Tagen eine alkalische Reaction an, indem sich ein übersaures metamargarinsaures Kali zu Boden setzt. Natron und Ammoniak verhalten sich gegen die Metamargarinsäure ähnlich wie Kali.

Hydomargaritinsäure.

Symb.: $\overline{hMt} + 2aq$. Farblose rhombische Prismen von ziemlicher Härte, leicht in Pulver zu zerreiben und in ihrem Ansehen verschieden von den fetten Säuren, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol; die Kristalle schmelzen und gestehen bei 68° C. Durch trockne Destillation zerlegt sie sich in Wasser und Metamargarinsäure.

Mit den Basen bildet sie die hydromargaritinsäuren Salze, von denen die mit alkalischer Basis löslich sind und ein den correspondirenden metamargarinsauren Salzen ähnliches Verhalten zeigen, alle andere hydromargaritinsäure Salze sind unlöslich.

Hydomargarinsäure.

Symb.: $\overline{hM} + 2aq$. Am einfachsten und reinsten erhält man diese Säure durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomgewichten der vorherbeschriebenen Säuren und Kristallisationen der erhaltenen Masse aus Alkohol.

Aus concentrirten alkoholischen Auflösungen erhält man diese Verbindung zuweilen in kleinen, wenig glänzenden Nadeln, meistens in großen halbkugelligen Massen abgesetzt; sie ist in Alkohol weit leichter löslich als die Metamargarin- und Hydromargaritinsäure, sie schmilzt und gesteht bei 60° zu einer undurchsichtigen Masse, welche keine Aehnlichkeit mit den beschriebenen Säuren besitzt. Mit Basen bildet diese Säure eine Reihe von eigenthümlichen Salzen, deren Verhalten im übrigen analog ist dem Verhalten der metamargarinsauren. Die Verbindungen der Säure mit den Alkalien sind löslich, die andern unlöslich in Wasser.

Hydomargarinsaures Kali kristallisirt aus Alkohol in warzigen Kristallen und reagirt in dieser Lösung sauer; in 500 Theilen Alkohol gelöst scheidet Zusatz von Wasser reine Hydromargarinsäure ab.

Die Hydromargarinsäure wird durch die trockne Destillation in Metamargarinsäure verwandelt.

Ueber die Zusammensetzung der Metamargarin-, Hydromargaritin- und Hydromargarinsäure.

Die drei Säuren, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Olivenöl entstehen, sind von *Fremy* analysirt worden. Das Resultat dieser Analysen ist folgendes:

Metamargarinsäure.

	Kristallisirte Säure.		Wasserfreie Säure.		
	I.	II.	I.	II.	III.
Kohlenstoff	74,906	— 75,2	78,6	— 78,6	— 77,6
Wasserstoff	12,650	— 12,7	12,9	— 13,3	— 13,4
Sauerstoff	12,444	— 12,1	8,5	— 8,1	— 9,0
	100,000	— 100,0	100,0	— 100,0	— 100,0

Die als wasserfrei angenommene Säure wurde in ihrer Verbindung mit Blei- und Silberoxid analysirt.

Hieraus entwickelt *Fremy*, mit Zugrundelegung der Analyse des sauren Kalisalzes, eine theoretische Zusammensetzung, welche, um Bruchzahlen zu vermeiden, die nach den Regeln der Proportionen unzulässig sind, doppelt genommen die folgende ist:

Wasserhaltige Säure:

70 At. Kohlenstoff	5350,450	—	75,109
140 — Wasserstoff	773,565	—	12,262
9 — Sauerstoff	900,000	—	12,629
1 At. Metamargarinsäure	7124,015	—	100,000

Wasserfreie Säure in dem Blei- und Silbersalz:

70 At. Kohlenstoff	5350,450	—	78,840
134 — Wasserstoff	836,126	—	12,320
6 — Sauerstoff	600,000	—	8,840
1 At. Säure	6786,576	—	100,000

Nach dieser Formel neutralisirt 1 At. Metamargarinsäure 2 At. Basis und sie gehört zu den zweibasischen Säuren. Die Formel $C_{35}H_{70}O_4\frac{1}{2}$ wäre demnach der Ausdruck für 1 Aequivalent Säure.

Wie man leicht bemerkt, entfernt sich der Wasserstoffgehalt in dem theoretischen Resultat in dem Grade von dem des direkten Versuches, das das erstere ohne weitere Bestätigung nicht angenommen werden kann.

Nach der Formel $C_{35}H_{57}O_5$, welche 1 Aeq. wasserfreie Säure bezeichnet, sollten sich 3393,2 Metamargarinsäure verbinden mit einem Atom Silber- oder Bleioxid. Nach den von *Fremy* angestellten Analysen ist das Atomgewicht der mit beiden Oxiden verbundenen Säure

	in dem Bleisalz	in dem Silbersalz
	I.	II.
4460,..	3644	— 3403

Nach der Bestimmung des Kaligehaltes in dem sauren metamargarinsauren Kali beträgt die Quantität der mit 1 Atom Kali vereinigten Säure 6783.

Nach der Bestimmung des Wassergehaltes der kristallisirten Säure giebt sie nach *Fremy's* Versuchen 3 Atome Wasser ab, indem sie sich mit 2 Atomen Bleioxid verbindet; nach der Analyse des sauren Kalisalzes sind darin 3 Atome Wasser ersetzt durch 1 At. Kali, was lauter ungewöhnliche Verhältnisse sind.

Hydromargaritinsäure.

Fremy's Analyse der kristallisirten Hydromargaritinsäure gab in 100 Theilen:

	kristall. S		wasserfreie S.	
Kohlenstoff	71,86	—	72,1	— 73,73
Wasserstoff	12,22	—	12,3	— 12,20
Sauerstoff	15,92	—	15,6	— 14,07
	100,00		100,0	100,00

Hierauf berechnet *Fremy* folgende theoretische Zusammensetzung, welche, um halbe Aequivalente zu vermeiden, doppelt genommen ist:

	Kristallisirte Säure.	
70 At. Kohlenstoff	5350,450	— 71,71
146 — Wasserstoff	911,003	— 12,22
12 — Sauerstoff	1200,000	— 16,07
	<u>7461,453</u>	<u>— 100,00</u>

In der an Basen gebundenen Säure sind zwei Atome Hydratwasser ersetzt durch 2 Aeq. Metalloxyd, sie enthält nach *Fremy*:

70 At. Kohlenstoff	5350,450	— 73,93
142 — Wasserstoff	886,044	— 12,24
10 — Sauerstoff	1000,000	— 13,83
	<u>7236,494</u>	<u>— 100,00</u>

Die Uebereinstimmung dieser theoretischen Resultate mit denen der Versuche ist sehr groß, namentlich hätte darnach die Analyse der wasserhaltigen Säure mehr Kohlenstoff und die der wasserfreien etwas weniger Wasserstoff gegeben als die Rechnung verlangt.

Nach der angeführten Formel gehört die Hydromargaritinsäure zu den zweibasischen Säuren, ihr Aequivalent würde durch die Zahl 3618 entsprechend der Formel $C_{53}H_{72}O_6 + aq$ zu bezeichnen seyn. Allein nach der von *Fremy* angeführten Analyse des Silbersalzes enthalten 0,319 Silbersalz 0,231 wasserfreie Säure, woraus die Aequivalentenzahl der Säure 3809 ist.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung der Säure in dem Silbersalze, so erhält man als theoretisches Resultat:

74 At. Kohlenstoff	5656,19	— 74,62
148 — Wasserstoff	923,48	— 12,19
10 — Sauerstoff	1000,00	— 13,19
	<u>7579,67</u>	<u>— 100,00</u>

Die wasserhaltige Säure würde enthalten:

74 At. Kohlenstoff	5656,19	— 72,47
152 — Wasserstoff	948,44	— 12,15
12 — Sauerstoff	1200,00	— 15,38
	<u>7804,63</u>	<u>— 100,00</u>

Wenn man die Zusammensetzung der Hydromargaritinsäure nach dieser Formel mit den Zahlen vergleicht, welche durch die Analyse der an Basen gebundenen Metamargarinsäure erhalten worden sind, so ergibt sich eine Art von Zusammenhang zwischen beiden.

Nach *Fremy's* Beobachtung kann die Hydromargaritinsäure durch Destillation übergeführt werden in Metamargarinsäure, wobei er kein anderes Produkt als Wasser bemerkte.

Wenn man nun von der Formel $C_{74}H_{152}O_{12}$ die Elemente abzieht von 2 At. Kohlenensäure und 2 At. Wasser,

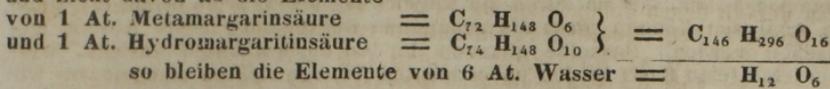
$$\begin{array}{r} C_{74}H_{152}O_{12} \\ \text{minus } C_2H_4O_6 \\ \hline \text{so bleiben } C_{72}H_{148}O_6 \end{array}$$

Diese Verhältnisse drücken aber genau die Zusammensetzung der wasserfreien Metamargarinsäure aus, nemlich:

72 At. Kohlenstoff	5503,32	— 78,31
148 — Wasserstoff	923,48	— 13,15
6 — Sauerstoff	600,00	— 8,54
	<u>7026,80</u>	<u>— 100,00</u>

Wie früher schon angedeutet worden, ist die Analyse der kristallisirten Metamargarinsäure mit einem Fehler behaftet, welcher mit dieser jede weitere Vergleichung ausschließt. Was nun zuletzt die Zusammen-

setzung der Hydromargarinsäure betrifft, die als eine Verbindung der Hydromargaritinsäure mit Metamargarinsäure angesehen werden muß, so entspricht die Formel $C_{75} H_{150} O_9$ (in 100 Th. 75,25 Kohlenstoff, 12,62 Wasserstoff, 12,13 Sauerstoff) sehr genau der Zusammensetzung der wasserfreien, und die Formel $C_{75} H_{154} O_{11}$ (in 100 Th. 73,03 Kohlenstoff, 12,57 Wasserstoff, 14,40 Sauerstoff) derjenigen der wasserhaltigen Säure. Nimmt man die letztere doppelt = $C_{146} H_{308} O_{22}$



Fremy's Ansicht über die Zusammensetzung dieser Säuren entfernt sich sehr wesentlich von der so eben entwickelten. Er betrachtet nach den von ihm gewählten Formeln diese Säuren als entstanden aus Margarinsäure, zu deren Elemente die Elemente von Wasser in einer Form getreten sind, wo sie aufhören abcheidbar durch Basen zu seyn. Als Grundlage seiner Schlüsse nimmt er die Formel $C_{70} H_{138} O_8$ für den Ausdruck der Zusammensetzung der Margarinsäure an, gegen deren Richtigkeit die Analysen von *Varrentrapp* sprechen. Das Verhalten des Schwefelsäurehydrats gegen Oelsäure- und Margarinsäurehydrat gab ihm den ersten Ausgangspunkt zu einer Erklärung.

Oelsäurehydrat und Schwefelsäurehydrat vereinigen sich nemlich zu einer in Wasser löslichen Doppelsäure. Margarinsäurehydrat löst sich in Schwefelsäure, ohne aber eine feste Verbindung damit einzugehen.

Löst man hingegen eine gewisse Menge Margarinsäure in Oelsäurehydrat auf und behandelt dieses Gemisch mit Schwefelsäurehydrat, so vereinigen sich beide mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurer Margarinsäure und Oelsäure.

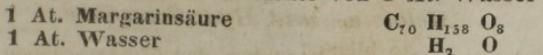
Nach *Varrentrapp* läßt sich Oelsäurehydrat mit Schwefelsäurehydrat nicht ohne Schwärzung und Zersetzung vermischen, und nach den Analysen *Miller's*, angestellt mit den Hydraten der von *Fremy* entdeckten und von ihm selbst dargestellten Säuren, weicht ihre Zusammensetzung von der von *Fremy* gefundenen ab. *Miller* erhielt:

Metamargarinsäure. Hydromargaritinsäure. Hydromargarinsäure.

Kohlenstoff	76,21 — 76,23	—	72,73 — 73,83	—	73,54 — 74,00
Wasserstoff	12,86 — 12,59	—	12,25 — 12,32	—	12,30 — 11,66
Sauerstoff	10,93 — 11,18	—	15,02 — 13,85	—	14,16 — 14,34

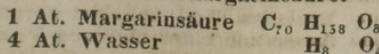
Die Hydromargaritinsäure schmilzt nach *Miller* bei 73° , wird aber erst bei 51° fest. Die Hydromargarinsäure schmilzt bei 70° und erstarrt bei 51° . Aus der ungewöhnlichen Differenz in dem Schmelz- und Erstarrungspunkt läßt sich vermuthen, dafs beide Säuren Gemenge von ungleicher Zusammensetzung enthalten. Die Metamargarinsäure schmilzt bei $51,5^\circ$ C. und erstarrt bei 49° C.

Abgesehen hiervon entsteht nach *Fremy* die Metamargarinsäure, indem zu 1 At. Margarinsäure die Elemente von 1 At. Wasser treten.



Metamargarinsäure nach *Fremy* $C_{70} H_{140} O_9$

Die Hydromargaritinsäure entsteht auf ähnliche Weise durch Aufnahme von 4 At. Wasser in die Formel der Margarinsäure.



Fremy's Formel der Hydromargaritinsäure $C_{70} H_{146} O_{12}$

Bei der Bildung der Hydromargarinsäure aus Hydromargaritin- und Metamargarinsäure würden sich von den Elementen beider die Bestandtheile eines Atoms Wasser trennen.

Hydromargaritinsäure	C_{70}	H_{146}	O_{12}
Metamargarinsäure	C_{70}	H_{140}	O_9
	C_{140} H_{286} O_{21}		
minus 1 At. Wasser		H_2	O
2 At. Hydromargarinsäure	C_{140}	H_{284}	O_{20}

Diese Entwicklung in der Form, so wie sie von *Fremy* gegeben ist, giebt ein deutliches Bild über die Entstehung dieser Säuren und über die Metamorphosen, die sie durch die Einwirkung der Wärme erfahren; allein die Analysen können nicht als genügende Begründung dieser Ansicht angesehen werden. Dasselbe gilt von der vorhererwähnten Ansicht, welcher eine feste Basis in den unbestimmten Atomgewichten mangelt, so wie sie nemlich aus den Analysen der Salze dieser Säuren sich ergeben haben.

Eine von beiden abweichende Ansicht über die Constitution dieser Säuren ist von *Berzelius* aufgestellt worden, er betrachtet sie als verschiedene Oxidationsstufen eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff nach der Formel $C_{35} H_{70}$ zusammengesetzten Radikals, was er *Piotin* nennt, und man würde in diesen drei Säuren eine piotinige Säure, Unterpiotinsäure und Piotinsäure haben. Bezeichnet man dieses Radical mit $2R$, so ist

$2R + 30$	Metamargarinsäure,	=	Piotinige Säure,
$2R + 40$	Hydromargarinsäure,	=	Unterpiotinsäure,
$2R + 50$	Hydromargaritinsäure,	=	Piotinsäure.

Die Uebereinstimmung der von *Fremy* durch die Analyse gefundenen Zahlen der als wasserfrei betrachteten Säuren, von denen man, wie bemerkt, allen Grund hat zu glauben, daß sie sich nur der Wahrheit nähern mit den nach diesen Formeln berechneten, ist überraschend: allein mit der Annahme dieser Constitution hört alle Einsicht in ihre Metamorphosen auf, und noch viel weniger kann man hieraus Rechenschaft über ihre Bildung geben; dieß ist aber der eigentliche Zweck einer analytischen Untersuchung.

Wie wenig die Uebereinstimmung solcher Berechnungen als Maassstab für die Beurtheilung eines analytischen Resultates angenommen werden dürfen, ersieht man z. B. aus der folgenden Formel für die Hydromargaritinsäure, welche nach derselben als saures margarinsaures Aethyloxid angesehen werden kann. Die Formel $C_{74} H_{150} O_{12}$ giebt in 100 Theilen

		—	Fremy gefunden
Kohlenstoff	72,5	—	72,1
Wasserstoff	12,0	—	12,3
Sauerstoff	15,5	—	15,6
	100,00	—	100,00

und sie enthält die Elemente von

1 At. Margarinsäure	C_{70}	H_{134}	O_8
1 — Aether	C_4	H_{10}	O
3 — Wasser		H_6	O_3
1 At. Hydromargaritinsäure	= $C_{74} H_{150} O_{12}$		

Metolein- und Hydroleinsäure.

Beide Säuren werden als Produkte der Metamorphose der Oelsäure oder des Oleins in dem Olivenöl erhalten, wenn letzteres mit Schwefelsäurehydrat in Berührung gebracht wird. Die Metoleinsäure bleibt bei der Darstellung der Metamargarinsäure, wenn das Gemisch beider mit Alkohol behandelt wird, zum größten Theil ungelöst zurück; durch Kochen mit frischem Alkohol und Aussetzen einer niederen Temperatur, wo sich die letzten Spuren Metamargarinsäure in festem Zustande ausscheiden, bleibt zuletzt reine Metoleinsäure.

Die Hydroleinsäure bleibt bei der Darstellung der Hydromargaritinsäure im Alkohol gelöst, woraus sie durch Zusatz von Wasser gefällt

wird. Wenn man sie lange Zeit einer Temperatur von einigen Graden unter 0 aussetzt, so scheidet sich die noch gelöste Hydromargaritinsäure krystallinisch ab.

Metoleinsäure.

Symb.: $\overline{m}Ol + 2aq.$

Die Metoleinsäure stellt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche mischbar in allen Verhältnissen mit Aether, unlöslich in Wasser und sehr schwerlöslich in Alkohol ist. Dieser letztere Charakter unterscheidet sie sehr wesentlich von der Oelsäure und Hydroleinsäure.

Durch Destillation wird sie zersetzt in Kohlensäure und einen flüchtigen Kohlenwasserstoff. Mit Bleioxid erhitzt verliert die Metoleinsäure 2 Aeq. Wasser. In den übrigen Verbindungen der Metoleinsäure mit Basen wird nach *Fremy* 1 Aeq. Wasser ersetzt durch 2 Aeq. Basis, ein Verhältniß, was ungewöhnlich ist; die meisten metoleinsäuren Salze sind saure Salze, die mit alkalischer Basis sind löslich, alle übrigen unlöslich und schwierig krystallisirbar.

Hydroleinsäure.

Symb.: $\overline{h}Ol + 2aq.$

Die Hydroleinsäure ist eine wenig gefärbte öartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether und Alkohol, im unreinen Zustande besitzt sie oft einen schwachen aromatischen Geruch.

Mit Bleioxid zusammen erhitzt verliert sie 2 Aeq. Wasser, die übrigen salzartigen Verbindungen dieser Säure enthalten 2 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. Wasser, so daß mithin nur 1 Aeq. Hydratwasser ersetzt ist durch die metallische Basis.

Zersetzungsprodukte der Metolein- und Hydroleinsäure.

Wenn man diese beiden Säuren der Destillation unterwirft, so zerlegen sie sich in Kohlensäure, in zwei sauerstofffreie Kohlenwasserstoffverbindungen, in Elaen und Oleen, und in eine andere öartige Flüssigkeit. Oleen und Elaen besitzen eine dem öbildenden Gase gleiche Zusammensetzung. Sie können von einander durch ihren ungleichen Siedpunkt getrennt werden. Unterwirft man das Produkt der Zersetzung der beiden Säuren einer neuen Destillation bei 130°, so gehen die beiden Kohlenwasserstoffverbindungen über, während das beigemischte dritte öartige Produkt zurückbleibt.

Wenn man nun das Uebergegangene mit etwas Kalilauge von beigemischten fetten Säuren befreit und eine Zeitlang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung läßt, so hat man ein reines Gemenge von Oleen mit Elaen. Beide können von einander durch vorsichtige Destillation getrennt werden. Das Oleen siedet bei 55° und destillirt zuerst über, das Elaen bleibt im Rückstand; wird dieser eine Zeitlang einer Temperatur von 100° ausgesetzt und zuletzt über trocknes Kalihydrat rectificirt, so wird ihm das beigemischte dritte öartige Produkt, was *Fremy empyreumatisches Oel* nennt, entzogen.

Oleen.

Farblose, ätherartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, von schwach knoblauchartigem, durchdringendem, ekelhaftem Geruch, sehr entzündlich mit weißer schwach ins Grünliche spielenden Flamme brennend, kaum löslich im Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether; es scheint auf den Organismus eine giftige Wirkung zu haben, indem Vögel seinem Dampf

ausgesetzt davon sterben. Der Siedpunkt des reinen Oleens ist 55° , das spec. Gewicht seines Dampfes nach dem Versuch 2,875.

Elaen.

Farblose, öartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, siedet bei 110° , von ähnlichem Geruch wie Oleen, unlöslich im Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 4,488, brennt mit weißer leuchtender Flamme. Erleidet durch concentrirte Schwefelsäure keine Veränderung. Verbindet sich mit Chlor unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Die neue Chlorverbindung ist flüssig und enthält 55,64 Kohlenstoff, 9,04 Wasserstoff, 35 Chlor.

Ueber die Zusammensetzung der Metolein- und Hydroleinsäure.

Fremy erhielt durch die Analyse des Metoleinsäurehydrats und des metoleinsauren Silberoxids folgende Zahlen für ihre Zusammensetzung:

	Metoleinsäurehydrat.		Metoleinsäure im Silbersalz.
Kohlenstoff	75,8	—	77,2
Wasserstoff	11,9	—	12,2
Sauerstoff	12,3	—	10,6
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Hieraus berechnet er folgende theoretische Zusammensetzung:

	Hydrat.		Wasserfreie Säure.
C_{70}	— 75,9;	C_{70}	— 77,3
H_{128}	— 11,3;	H_{126}	— 11,3
O_9	— 12,8;	O_8	— 11,4
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>

Der Quantität des Wassers nach, welche aus der Metoleinsäure durch Behandlung mit Bleioxid abgeschieden wird (2 Atome), würde, wie man sieht, das Silbersalz neben 2 Aeq. Silberoxid noch 1 At. Wasser enthalten. Das Atom der wasserfreien Säure würde seyn, das Wasseratom abgezogen, $C_{70}H_{124}O_7 = 3412,2$. Fremy erhielt aber bei der Analyse des Silbersalzes auf 218 Säure, 70 Silberoxid, und hiernach berechnet ist das Aequivalent der Säure 4415. Zieht man hiervon 1 At. Wasser ab, so bleibt die Zahl 4303, . . . , welche stets noch um $\frac{1}{4}$ höher ist als die Zahl, welche Fremy annimmt.

Berechnet man nach dem Atomgewicht der Säure, so wie es aus dem Silbersalz erhalten worden, die Zusammensetzung der wasserfreien und der wasserhaltigen Metoleinsäure, so erhält man

90 At. Kohlenstoff	6879,150	—	76,98
170 At. Wasserstoff	1060,750	—	11,83
10 At. Sauerstoff	1000,000	—	11,19
	<u>8939,900</u>		<u>100,00</u>

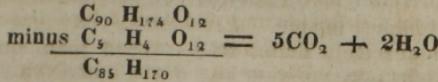
Nach diesem Atomgewicht wäre die Metoleinsäure eine zweibasische Säure, d. h. sie würde in ihren neutralen Salzen sich mit 2 At. Basis verbinden. Das Hydrat dieser Säure wäre demnach nach der Formel $C_{90}H_{174}O_{12}$, die wasserfreie nach der Formel $C_{90}H_{170}O_{10}$ zusammengesetzt. Diese Formeln geben in 100 Theilen

	Hydrat.		Wasserfreie Säure.
Kohlenstoff	75,06	—	76,98
Wasserstoff	11,83	—	11,83
Sauerstoff	13,11	—	11,19
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Diese theoretischen Resultate entfernen sich im Kohlenstoffgehalte sehr wenig von denen der directen Versuche; der kleine Ueberschuss von Koh-

lenstoff liefse sich voraussehen, indem die Entfernung der letzten Spuren Metamargarinsäure auf dem befolgten Wege nicht zu erwarten steht.

Nimmt man diese Formel als richtig an, so erklärt sich die Zersetzung des Metoleinsäurehydrats durch die Einwirkung der Wärme auf eine höchst einfache Weise; es trennen sich nemlich davon die Elemente von 5 Atomen Kohlensäure und 2 At. Wasser, es bleibt in Folge der Abscheidung derselben ein dem ölbildenden Gase gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff.



Diese Formel kann zwei Kohlenwasserstoffverbindungen ausdrücken, wovon die eine das Oleen aus $C_{40} H_{80}$, die andere des Elaen aus $C_{45} H_{90}$ besteht. *Fremy* fand nemlich das spec. Gewicht des Dampfes des Elaen = 4,488, woraus sich ergibt, dafs 1 Vol. $4\frac{1}{2}$ Vol. (45) Kohlenstoff auf 9 Vol. (90) Wasserstoff enthält; hiernach erhält man für das berechnete spec. Gewicht 4,4117. In der Chlorverbindung, welche das letztere bildet, würden hiernach 10 At. Wasserstoff ersetzt durch ihre Aequivalente an Chlor, und diese Verbindung würde in 100 Theilen geben

45 At. Kohlenstoff	3439,575	—	55,91
80 At. Wasserstoff	499,180	—	8,11
10 At. Chlor	2213,25	—	35,98
	<hr/>		<hr/>
	6152,065	—	100,00

Nach *Fremy* enthält diese Verbindung 1 Vol. Elaen $4,5C + 9H$ auf 1 Vol. Chlor, allein die grofse Menge Chlorwasserstoff, die sich bei seiner Bildung entwickelt, ist ein directer Beweis gegen diese Zusammensetzung.

Was die Zusammensetzung der Hydroleinsäure betrifft, so ist sie nach *Fremy*

	Hydrat.		In den Salzen.	
Kohlenstoff	73,9	— 74,38	— 75,5	— 75,33
Wasserstoff	11,8	— 11,92	— 12,4	— 11,86
Sauerstoff	14,3	— 13,70	— 12,1	— 12,81
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,0	— 100,00	100,0	— 100,00

Hieraus berechnet *Fremy* die folgende Zusammensetzung, welche doppelt genommen ist, um die halben Aequivalente zu vermeiden.

Hydrat.		Wasserfreie Säure.	
O_{70}	— 74,47	C_{70}	— 75,9
H_{150}	— 11,62	H_{122}	— 11,3
O_{10}	— 13,91	O_9	— 12,8
	<hr/>		<hr/>
	100,00		100,0

Man bemerkt leicht, dafs die Analysen mit dem theoretischen Resultat sehr wenig Uebereinstimmung zeigen. Die wasserfreie Hydroleinsäure wäre hiernach isomerisch mit der wasserhaltigen Metoleinsäure, und die Formel $C_{90} H_{174} O_{12}$ würde ebensogut die Zusammensetzung der wasserfreien Hydroleinsäure ausdrücken und ihre Zersetzungswiese durch die Wärme erklären können. Nach *Fremy* wird das Aeq. der Säure durch die Zahl 3468,4 ausgedrückt, aber aus seiner Analyse des Bleisalzes ergibt sich für 1 Aeq. Säure die Zahl 11254, und der des Silbersalzes die Zahl 5770, . . . , welche sehr weit von der angenommenen sich entfernen.

Verhalten der fetten Körper zu salpetriger Säure.

Elaidin.

Poutet machte die Entdeckung, dafs Olivenöl und mehrere andere flüssige fette Körper bei Berührung mit kalt bereitetem saurem salpeter-

saurem Quecksilberoxidul fest werden und eine wachsartige Beschaffenheit annehmen. Diese Beobachtung wurde der Gegenstand einer Untersuchung von *Boudet*, als deren Resultat sich die Auffindung eines eigenthümlichen Körpers herausstellte, den man als eine salzartige Verbindung einer eigenthümlichen Säure, der *Elaidinsäure*, mit Glyceryloxid betrachten kann. *Boudet* wies ferner nach, dafs die Eigenschaft des salpetersauren Quecksilberoxiduls diesem Salz nicht an und für sich, sondern der salpetrigen Säure angehört, welche entweder fertig gebildet in der Auflösung desselben vorhanden ist, oder durch die Berührung mit dem fetten Oele gebildet wird.

Das Festwerden der Oele findet statt, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure vermischt, in welcher die darin enthaltene salpetrige Säure vorzugsweise wirkt. Je nach der gröfseren oder geringeren Menge derselben dauert es kürzere oder längere Zeit zur Hervorbringung dieser Veränderung. Eine Mischung von 3 Th. Salpetersäure von 38° B. mit 1 Th. Untersalpetersäure (N_2O_4), so wie man sie durch Destillation des salpetersauren Bleioxids erhält, mit Olivenöl gemischt, zeigte folgendes Verhalten:

1 Th. Untersalpetersäure mit 33 Th. Olivenöl gemengt wurde fest in 70 Min.			
1 — — — — —	50 — —		78 —
1 — — — — —	75 — —		84 —
1 — — — — —	100 — —		130 —
1 — — — — —	200 — —		435 —
1 — — — — —	400 — —	zeigte keine Veränderung.	

Die geringe Menge salpetriger Säure, welche nöthig ist, um die Verwandlung des Olivenöls in eine feste Masse hervorzubringen, so wie die Erfahrung, dafs sie bei manchen Oelen, namentlich beim Ricinusöl, ersetzt werden kann durch schweflige Säure, macht seine Wirkungsweise zu einem bis jetzt nicht gelösten Problem.

Das Mandelöl, Acaciennußöl, Repsöl, Ricinusöl, Haselnußöl theilen die Eigenschaft des Olivenöls, durch rauchende Salpetersäure oder salpetersaures Quecksilberoxidul fest zu werden.

Leinöl, Hanföl, Nufsöl, Mohnöl, Bucheckeröl, lauter sogenannte trocknende Oele, erleiden durch die nemlichen Körper, ausser einer braunen Färbung, keine bemerkbare Veränderung. Eine Beimischung derselben zu den genannten fetten nicht trocknenden Oelen verzögert ihr Festwerden. 1 Th. Mohnöl zu einer Mischung von 100 Th. Olivenöl und 4 Th. des angegebenen Gemenges von Salpetersäure und Untersalpetersäure verzögert das Festwerden um 40 Minuten; bei einem Gehalte von 5 p. c. dauert es 90 Minuten länger.

Das Produkt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die fetten nicht trocknenden Oele ist bei allen von einerlei Beschaffenheit, es stellt eine gelbliche feste Masse dar, auf deren Oberfläche sich nach einigen Tagen eine Art von Efflorescenz von leichter wolliger Beschaffenheit zeigt; mit Alkohol erwärmt und gewaschen wird sie vollkommen weifs. Die von dem Alkohol gelöste gelbe färbende Substanz nimmt mit Alkalien eine ziegelrothe dunkle Färbung an. Mit salpetriger Säure dargestellt besitzt sie keine saure Reaction. Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul erhalten reagirt sie sauer und enthält ein Quecksilbersalz; das letztere zerlegt sich nach und nach, es scheidet sich metallisches Quecksilber ab, wodurch die Masse eine graue Farbe annimmt.

Wird die mit siedendem Alkohol behandelte weifs gewordene Masse zwischen Druckpapier stark geprefst, die trockne Masse in warmem Aether gelöst und einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, oder mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, so scheidet sich reines Elaidin aus; die über den feinen Kristallen stehende Mutterlauge besitzt eine dunkelrothe Farbe, durch Waschen mit kaltem Aether kann sie entfernt werden.

Das Olivenöl und die andern Oele, welche zur Bildung des Elaidins Veranlassung geben, enthalten nach der gewöhnlichen Annahme Glyceryloxid in Verbindung mit Oelsäure und Margarinsäure, man erhält als Pro-

dukt einen in seinen Eigenschaften stets gleichen Körper, aus dem sich weder Oelsäure noch Margarinsäure scheiden läßt; es ist klar, daß die Elemente beider Säuren Antheil genommen haben an der Bildung des *Elaidins*.

Es ist erwähnt worden, daß das Elaidin eine eigenthümliche Säure enthält, die Elaidinsäure in Verbindung mit Glyceryloxid; behandelt man es mit Alkalien, so wird Glyceryloxidhydrat abgeschieden und man erhält ein elaidinsaures Salz mit alkalischer Basis.

Das Elaidin enthält als Hauptbestandtheil Glyceryloxid und Elaidinsäure, allein neben der letzteren ist darin eine Verbindung von Oelsäure mit Glyceryloxid enthalten; das aus Olivenöl dargestellte enthält *Margarin*, das aus Mandelöl ist frei von Margarin. Wird das Elaidin mit Alkalien verseift, so scheidet sich Glyceryloxid ab, und das Alkali vereinigt sich mit Elaidin-, Oelsäure und Margarinsäure. Es entsteht ein dicker durchsichtiger Seifenleim, aus dem sich in der Wärme, bei Zusatz von Wein- oder Schwefelsäure, ein Gemenge der genannten fetten Säuren in Gestalt eines flüssigen Oels auf der Oberfläche abscheidet; es erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, welche bei 38,5° schmilzt (reine Elaidinsäure schmilzt bei 44°; *Meyer*).

Die Oelsäure läßt sich direct in Elaidinsäure durch Berührung mit salpetriger Säure verwandeln, wobei man die Bildung des schon erwähnten rothen Körpers bemerkt. Reine Margarinsäure für sich geht aber unter denselben Umständen nicht in Elaidinsäure über. Wird sie hingegen in Oelsäure gelöst, so verschwinden beide und man erhält an ihrer Stelle nur Elaidinsäure (?). Dieses Verhalten ist um so bemerkenswerther, da die feste Verbindung von Olein und Margarin in dem Zustande, wie man sie aus erstarrtem Olivenöl durch Auspressen erhält, bei Berührung mit Unterpetersäure nur theilweise in Elaidin verwandelt wird; das Olein geht in diesem Fall allein in Elaidin über, während das Margarin nicht verändert wird (?) (*Pelouze und Boudet*).

Behandelt man das erhaltene Gemenge von Elaidin mit Margarin, dessen Schmelzpunkt zwischen beiden liegt, mit Alkalien, und das gebildete elaidin- und margarinsäure Alkali mit einer Säure, so hat man ein Gemenge von Elaidinsäure und Margarinsäure, welches in siedendem Alkohol gelöst beim Erkalten sich scheidet in Margarinsäure, die herauskristallisirt, und in Elaidinsäure, welche in der Mutterlauge bleibt. (*Pelouze und Boudet*.)

In allen Fällen verwandelt sich das Olein und die Oelsäure der fetten nicht trocknenden Oele, das Olein des Menschen- und Schweineschmalzes, bei Berührung mit Unterpetersäure in Elaidin oder Elaidinsäure.

Das reine Stearin oder seine Verbindung mit Olein, so wie sie der feste Theil der Kakaobutter darstellt, geht unter keinerlei Bedingungen in Elaidin über (*Pelouze & Boudet*). Behandelt man Schweineschmalz mit Unterpetersäure, so nimmt es eine bei weitem festere Beschaffenheit an, als es vorher besaß, und bei der Verseifung dieser Verbindung mit Alkalien findet man diese mit einem Gemenge von fetten Säuren vereinigt, dessen Schmelzpunkt bei weitem höher ist (57—58°) als der Schmelzpunkt der Elaidinsäure (*Boudet*). Löst man Stearinsäure in einem trocknenden Oele auf und behandelt diese Lösung auf die nemliche Weise, wie das Olivenöl, mit Unterpetersäure, so geht sie nicht in Elaidinsäure über (*Pelouze & Boudet*).

Das Elaidin aus Olivenöl ist blendend weiß, undeutlich kristallinisch, es schmilzt bei 32° (*Meyer*), bei 36° (*Boudet*), löst sich leicht und in Menge in Aether, in 200 Th. siedendem Weingeist von 0,8978 spec. Gewicht. *Meyer* fand für seine Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,363	—	78,412
Wasserstoff	12,051	—	12,006
Sauerstoff	9,586	—	9,582

Der trocknen Destillation unterworfen erhält man brennbare Gasarten, Akrolein, unveränderte Elaidinsäure (?) und Fettsäure.

Mit Alkali verseift, erhält man bei Zersetzung der Seife mit Säuren unreine Elaidinsäure, welche bei 38° schmilzt und deren Schmelzpunkt zuletzt, bei häufigen Kristallisationen aus Alkohol, auf 42° steigt. (Meyer, Laurent.)

Laurent erhielt in der Analyse dieser bei 42° schmelzenden Säure

Kohlenstoff	76,40
Wasserstoff	12,27
Sauerstoff	11,33

er berechnet hierauf die Formel $C_{70}H_{156}O_6$. Das Aequivalent der Elaidinsäure würde hiernach seyn 3499,7.

In der Zusammensetzung des Elaidins bemerkt man leicht, dass sein Kohlenstoffgehalt höher ist als der des Elaidinsäurehydrats, was nicht stattfinden könnte, wenn die fetten Säuren in diesem Körper vereinigt wären mit einem Oxid, was, wie das Glyceryloxid gewöhnlich angenommen wird, 5 At. Sauerstoff enthält.

Behandelt man Elaidin mit einem großen Ueberschuss Untersalpetersäure, so wird es schnell flüssig und Elaidinsäure und Glyceryloxid, welche darin enthalten sind, erleiden beide eine neue Veränderung. Man findet an ihrer Stelle eine an Sauerstoff reichere Säure wieder, die aber nicht an Glyceryloxid, sondern an Ammoniak gebunden ist. Dieses Ammoniak wird durch Säuren nicht entzogen und durch die Einwirkung von Alkalien entwickelt es sich nur allmählig. (Pelouze & Boudet.)

Verhalten des Ricinusöls gegen salpetrige Säure.

Bringt man Ricinusöl mit kalt bereitetem salpetersaurem Quecksilberoxidul oder mit salpetriger Säure zusammen, so färbt sich das Oel goldgelb und in kürzerer oder längerer Zeit erstarrt es zu einer gelben, durchscheinenden, wachsartigen, kristallinisch gestreiften Masse; bei einem großen Verhältniß salpetriger Säure wird das Erstarren verlangsamt, bei einem Ueberschuss derselben entsteht plötzlich eine starke Wärme- und Gasentwicklung und das Oel nimmt, indem es undurchsichtig wird, eine zähe Beschaffenheit an.

Wenn das Oel durch die Einwirkung der salpetrigen Säure fest geworden ist, so beobachtet man eine schwache, aber lange dauernde Entwicklung von reinem Stickgas, dessen Volum zuletzt gleich ist dem Volum des erstarrten Oels. Bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxiduls findet sich, wie bei seiner Wirkung auf das Olivenöl, ein Theil des Oxiduls zu Metall reducirt.

Palmin.

Wird das festgewordene Ricinusöl mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und diese Auflösung erkalten gelassen, so erhält man daraus eine Kristallisation von Palmin in kleinen undeutlich kristallinischen Körnern.

In reinem Zustande ist das Palmin weiß, es schmilzt bei 62° und erstarrt zu einer nicht kristallinischen, wachs- oder vielmehr harzartigen sehr zerbrechlichen Masse. Mit Wasser gekocht verbreitet es einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch. Bei 30° löst der Alkohol die Hälfte seines Gewichts Palmin auf; es ist sehr löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Wird das Palmin der Destillation unterworfen, so erhält man ein flüchtiges Oel und eine nichtflüchtige ölartige Säure, welche mit Bittererde ein festes in Alkohol lösliches Salz bildet. Wenn die Hälfte des Palmis überdestillirt ist, so erstarrt der Rückstand plötzlich, ähnlich wie in der Destillation des Ricinusöls, zu einer aufgeblähten festen Masse.

Von kautischen Alkalien wird das Palmin wie die fetten Körper verseift, es entsteht Glyceryloxid und eine eigenthümliche Säure, welche mit dem Alkali ein den gewöhnlichen Seifen in seinen Eigenschaften ähnliches Salz bildet.

Palminsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wird dem durch Behandlung des Palmis mit kautischer Kalilauge erhaltenen Seifenleim eine gewisse Quantität Kochsalz zugesetzt, bis eine Scheidung der Seife vom Wasser eintritt. Man läßt erkalten, löst die gebildete Natronseife zum zweitenmal in Wasser und scheidet sie wieder vom Wasser durch Kochsalz. Die gereinigte Verbindung der Palminsäure mit Natron wird sodann durch Weinsäure zersetzt. Nach dem Erstarren der abgeschiedenen fetten Säure, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, wird sie in der Kälte in Alkohol gelöst und diese Auflösung an der Luft verdunsten lassen, wo reines Palminsäurehydrat kristallisirt. Sättigt man siedenden Alkohol mit Palminsäurehydrat, so ereignet es sich häufig, daß nach dem Erkalten der Auflösung die größte Menge der aufgelösten Säure sich in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit (palminsäures Aethyloxid [?]) auf die Oberfläche begiebt.

Palminsäurehydrat kristallisirt in weißen seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 50° schmelzen und sich mit großer Leichtigkeit in Alkohol und Aether lösen.

Wird die Palminsäure der Destillation unterworfen, so beobachtet man einen starken eigenthümlichen Geruch, und es destillirt ein ölartiger Körper über, welcher beim Erkalten butterartig erstarrt. Gegen Ende der Operation geht ein gelbes brenzliches Oel über und im Rückstand bleibt nur eine kleine Menge Kohle.

Beim Erhitzen des Destillats mit Wasser erhält man ein flüchtiges Oel und im Rückstand eine fette Säure, welche in ihren Eigenschaften identisch zu seyn scheint mit Palminsäure.

Die Palminsäure bildet mit Natron ein neutrales und ein saures Salz. *Palminsäures Silberoxid* ist ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher 33,25 p. c. Silberoxid enthält.

Wirkung der schwefligen Säure auf Ricinusöl.

Leitet man einen Strom schwefligsaures Gas durch Ricinusöl, so wird es unter Absorption des Gases flüssiger und nach einiger Zeit erstarrt es zu einer festen Masse.

Die sich bildende feste Masse ist vollkommen weiß, schmilzt bei 66°, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol, und giebt bei seiner Verseifung Palminsäure, welche bei 50° schmilzt.

Die Entstehung des Palmis und der Palminsäure durch die Einwirkung der schwefligen Säure ist höchst sonderbar und verdient eine genauere Untersuchung.

Verhalten der Fette gegen Metalloxyde.

Seifen und Pflaster.

Die eigenthümlichen Veränderungen, welche die fetten Körper durch Alkalien und Bleioxid erfahren, sind am längsten bekannt.

Die Verbindungen, welche durch die ersteren entstehen, heißen *Seifen*, die Bleioxidverbindungen heißen *Pflaster*.

In dem alten Testamente wird die Seife von Jesaias erwähnt. *Galen*, *Oribasius Aegineta* und *Actius* erwähnen der gallischen; *Plinius* bemerkt, daß die beste aus Ziegentalg und Holzäsche bereitet werde, und bei den Deutschen eine feste und eine weiche Seife im Gebrauch sey.

Die Zusammensetzung der Seifen und Pflaster und ihre Bildungsweise war bis auf *Chevreul* als gänzlich unbekannt anzusehen; vor 1813 hielt man sie für Verbindungen von Alkalien oder Bleioxid mit Fett oder Oel, von denen die ersteren die Fähigkeit der Seife, sich in Wasser aufzulösen, vermittelten; man hatte zwar beobachtet, daß das Oel oder Fett aus einer Seife abgeschieden, sich leichter wie vorher in Alkohol auflöse, und beim unmittelbaren Zusammenbringen mit Alkali wieder die Seife herzustellen vermöge, allein dieß blieben isolirte Beobachtungen, an die sich keine Art von Vorstellungen anknüpfen ließen. Die wichtigste Entdeckung unter diesen war ohnstreitig die des Oelzuckers von *Scheele*, oder des Glyceryloxidhydrats bei der Pflasterbereitung aus Olivenöl und Bleioxid; es war dieß die einzige, welche den Entdeckungen des großen Naturforschers voranging, dem man die Kenntniß von der Natur der Fette überhaupt, sowie über ihr allgemeines und besonderes Verhalten verdankt.

Bei der Untersuchung einer Seife beobachtete 1813 *Chevreul*, daß ihre Auflösung in heißem Wasser mit einer großen Menge Wasser vermischt sich trübte, und eine perlmutterglänzende Materie fallen liefs, welche er aus Alkali und einer bis dahin unbekanntem fetten Materie von unterschieden sauren Eigenschaften zusammengesetzt fand. Dies war der Ausgangspunkt einer der großartigsten Arbeiten, welche die Geschichte der Chemie aufweist, in welcher er nicht allein eine große Reihe bis dahin unbekannter Verbindungen entdeckte, sondern auch die Grundlagen aller gegenwärtig herrschenden Methoden in der Analyse und Untersuchung organischer Materien überhaupt feststellte. Sein hoher philosophischer Geist erkannte zu einer Zeit, wo Forschungen dieser Art nur wenig Anklang und Aufmunterung fanden, daß die Elementaranalyse für sich allein nur ein schwaches Hilfsmittel ist, um zur sicheren Erkenntniß der Zusammensetzung eines complexen organischen Körpers zu gelangen, daß zur Controle und Beurtheilung ihrer Richtigkeit ein gründliches Studium der Veränderungen gehöre, welche diese Körper durch die Einwirkung anderer erfahren, und daß zuletzt nur die Kenntniß der Quantitäten der hierbei gebildeten Produkte und ihrer Zusammensetzung zu einer unzweifelhaften Kenntniß der Zusammensetzung des Körpers führe, aus dem sie entstanden sind.

Das gegenwärtig herrschende Princip einer jeden organischen Untersuchung, einen Körper nemlich einer Reihe von Veränderungen zu unterwerfen, und aus der Ausmittelung des Zusammenhangs dieser Veränderungen seine Zusammensetzung zu begründen, dieß Princip verdankt man *Chevreul*. Es führte ihn den richtigen Weg zu zahlreichen Entdeckungen, und schützte ihn vor Fehlern zu einer Zeit, wo alles Irrthum war, was nur entfernt die Kenntniß der complexen organischen Materien berührte. In der ganzen Zeit, wo man den hohen Werth dieses Princips nicht anerkannte, machte man Analysen und Beobachtungen, aber man machte keine, welche geeignet waren, klare Vorstellungen zu begründen, und Licht in einem undurchdringlichen Dunkel zu verbreiten. Erst seit 1824, wo *Dumas* und *Boutlay* dieses Princip auf die Untersuchung der zusammengesetzten Aetherarten anwandten, gab seine Anwendung auf organische

Untersuchungen überhaupt den Impuls zu dem außerordentlichen Aufschwung, den seither die organische Chemie genommen hat.

Chevreul zeigte, daß alle unter dem Namen Schmalz, Oel und Talg begriffenen Fette aus drei in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit einander vereinigten Materien, aus einer bei gewöhnlicher Temperatur und unter 0° stets flüssigen Substanz, dem *Olein*, und aus zwei festen Fetten, wovon er das eine mit *Stearin* (aus Hammelstalg), das andere mit *Margarin* bezeichnete, beide durch ihren Schmelzpunkt und durch die Säuren von einander verschieden, die man durch ihre Zersetzung daraus erhält.

Bei der Behandlung eines Fettes d. h. einer Glyceryloxidverbindung mit einer metallischen Basis, mit einem Alkali, Blei- oder Zinkoxid, tritt Zersetzung ein; die Alkalien oder Metalloxide vereinigen sich mit den darin enthaltenen fetten Säuren, die ersteren zu löslichen Seifen, die andern zu unlöslichen Salzen, zu Pflastern. Das Glyceryloxid verbindet sich in dem Moment seiner Trennung von den fetten Säuren mit Wasser und bildet damit Glyceryloxidhydrat oder Oelsüß, Oelzucker.

Das Gewicht des Glyceryloxidhydrats addirt zu dem der wieder abgetrennten Hydrate der fetten Säuren beträgt mehr als die Menge des zur Seifenbildung genommenen Fettes. Dieser Gewichtsüberschuss erklärt sich aus dem Wasseraufnehmen des Glyceryloxids und der fetten Säuren, welche im freien Zustande als Hydrate wieder erhalten werden.

Bei der Zersetzung der Fette durch Alkalien werden außer den genannten Produkten keine andern gebildet, und bei Abschluss oder Zutritt der Luft geht die Seifenbildung auf gleiche Weise vor. Nur wenn die fetten Körper Verbindungen von Glyceryloxid mit flüchtigen riechenden Säuren enthalten, besitzen die gebildeten Seifen Geruch.

Bei der Anwendung von starken Laugen trennen sich die gebildeten Seifen von der concentrirten Flüssigkeit, und sammeln sich auf der Oberfläche derselben; das Glyceryloxid bleibt stets in Auflösung in der alkalischen Flüssigkeit. Bei der Anwendung von schwachen verdünnten Laugen bleibt die gebildete Seife in der heißen Flüssigkeit gelöst; beim Erkalten erstarrt sie zu einer gallertartigen, mehr oder weniger schmierigen, weißen undurchsichtigen oder durchscheinenden Masse, zu dem sogenannten *Seifenleim*.

Man unterscheidet *feste harte Seifen* und *Schmierseifen*; die letzteren werden aus trocknenden Oelen erhalten, und enthalten als alkalische Basis das Kali; um die Consistenz dieser Seifen zu verstärken, werden Talg oder fette Oele bei der Fabrikation zugesetzt, welche für sich feste Seifen bilden.

Die harten Seifen enthalten als Basis das Natron, und werden im Allgemeinen aus vegetabilischen nichttrocknenden Oelen oder Talgarten dargestellt.

Die Natronseifen werden in Frankreich und England direct mit kautschischer Soda und Fett, in Deutschland durch wechselseitige Zersetzung von Kaliseifen mit Chlornatrium dargestellt.

Die im Handel vorkommenden Seifen, aus vegetabilischen Fetten dargestellt, bestehen aus Gemengen von ölsaurem und margarinsaurem Alkali; die aus thierischen Fetten sind Salze mit alkalischer Basis von Talg-, Margarin- und Oelsäure.

Die Natron- und Kaliseifen sind leicht in heißem Wasser und Alkohol löslich, Zusatz von vielem Wasser zur wässrigen Auflösung bewirkt eine Scheidung, die neutralen Salze der Talg- und Margarinsäure zerlegen sich in freies Alkali, was gelöst bleibt, und in saures talg- oder margarinsaures Alkali, was in Gestalt von kristallinischen perlmutterglänzenden Flittern sich zu Boden setzt.

Die äußere Beschaffenheit der Seifen, die Festigkeit nemlich oder die Weichheit, hängt von ihrem Verhalten zum Wasser ab. Die Seifen sind hart, wenn sie das Wasser, was sie enthalten, durch bloße Aussetzung

an die Luft bei gewöhnlicher Temperatur verlieren, und lösen sich langsam in Wasser, ohne sich zu zertheilen. Die weichen Seifen können im Gegentheil an der Luft nicht getrocknet werden, sie halten mehr oder weniger Wasser zurück, wodurch sie weich oder gelatinös werden. Im trocknen Zustande mit Wasser übergossen lösen sie sich darin auf, indem sie zerfließen.

In Hinsicht auf die Basen findet sich stets, daß die Kaliseifen leichter in Wasser löslich sind, als die Natronseifen.

Das talgsaure *Natron* kann als der Typus der harten Seifen betrachtet werden; mit dem 10fachen Gewicht Wasser in Berührung, erleidet es keine bemerkbare Veränderung.

Das talgsaure *Kali* bildet mit derselben Menge Wasser einen dicken Schleim.

Oelsaures *Natron* ist in 10 Theilen Wasser löslich. Das ölsaure *Kali* löst sich in 4 Theilen, und bildet mit 2 Theilen Wasser eine Gallerte; es besitzt eine so große Anziehung zum Wasser, daß 100 Th. davon in feuchter Luft 162 Th. absorbiren. Die Margarinsäure verhält sich ähnlich wie die Talgsäure. Es folgt hieraus von selbst, daß die Seifen um so weicher sind, je mehr ölsaures, und um so härter, je mehr talg- und margarinsaures Salz sie enthalten.

Die Natronseifen zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Kochsalz, oder gegen eine Auflösung davon in Wasser. Der Natronseife geht nemlich, wie den thierischen Materien, der Muskelfaser etc., die Fähigkeit ab, von Kochsalzlösung bei einem gewissen Concentrationsgrade durchdrungen zu werden, oder sich darin aufzulösen, und diese merkwürdige Eigenschaft, welche andere Salze, wenigstens essigsäures *Kali*, ebenfalls, wiewohl in weit schwächerem Grade besitzen, läßt sich als die Hauptbedingung, wenn auch nicht der Seifenbildung, wohl aber der Seifenfabrikation betrachten, von ihr ist die Abscheidung alles freien *Alkali's*, des *Glycerioxyd's*, die Reinigung also und die Form, sowie der Wassergehalt abhängig, in welcher die Seife im Handel vorkommt.

Bringt man feinzerteilte Seife in dem Zustande, wie sie im Handel vorkommt, in eine bei gewöhnlicher Temperatur völlig gesättigte Auflösung von Kochsalz, so schwimmt sie darauf ohne davon benetzt zu werden, erhitzt man sie damit zum Sieden, so vertheilt sie sich ohne zu schäumen in Gestalt von gallertartigen Flocken, welche auf der Auflösung sich sammeln, und nach dem Erkalten sich zu einer festen Masse wieder vereinigen, aus der die Kochsalzlösung abfließt wie Wasser von Fett.

Nimmt man von den gallertartigen Flocken aus der heißen Flüssigkeit heraus und läßt sie erkalten, so erstarren sie zu einer undurchsichtigen festen Masse, welche beim Zerdrücken zwischen den Fingern sich zu feinen Blättern zertheilt, ohne daß Theile davon zwischen denselben kleben bleiben.

Ist die Kochsalzlösung nicht gesättigt, enthält sie also weniger Salz, als sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedhitze aufzunehmen vermag, so tritt eine Theilung des Wassers ein; die Seife nimmt eine gewisse Quantität Wasser in sich auf, die Flocken zertheilen sich beim Sieden in der Flüssigkeit. Aber selbst wenn das Wasser nur $\frac{1}{400}$ Kochsalz enthält, tritt beim Sieden keine Lösung ein.

Läßt man die mit verdünnter alkalisch gemachter Kochsalzlösung gekochte Seife in der Flüssigkeit erkalten, so sammelt sie sich ebenfalls wieder auf der Oberfläche, und erstarrt zu einer Masse, deren Zustand der Festigkeit oder Weichheit abhängig ist von dem Grade der Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser, das heißt von dem Wassergehalte, den sie aus der Kochsalzlösung aufgenommen hat.

Läßt man die verdünnte Kochsalzlösung mit der Seife längere Zeit sieden, so blähen sich die wasserreichen Flocken der zertheilten Seife, die Mischung nimmt eine zähe schaumartige Beschaffenheit an; auf einen Spatel

genommen bemerkt man aber stets, daß die Flocken in der wässerigen salzartigen Flüssigkeit nicht gelöst sind, daß die letztere sich davon trennt und abfließt, während die Flocken der Seife an dem Spatel hängen bleiben. Die erkalteten und erstarrten Flocken sind alsdann schmierig und klebend an den Fingern beim Druck oder Zertheilen, und diese Klebrigkeit nimmt bis zu einem gewissen Grade mit ihrem Wassergehalt zu.

Beim fortgesetzten Sieden verändert sich die Beschaffenheit dieser Mischung; in dem Verhältniß nemlich, als die Salzlösung durch die Verdunstung Wasser verliert, entzieht sie das verlorne Wasser den gallertartigen Flocken wieder, diese nehmen eine minder vertheilte Beschaffenheit an, die siedende Mischung fährt fort zu schäumen, allein die Schaumblasen werden größer.

Es kommt zuletzt ein Zeitpunkt, wo die Salzlösung den Punkt ihrer Sättigung erreicht hat; vor demselben sieht man große glänzende mit Farben spielende Blasen sich bilden, und ganz kurze Zeit darauf verschwindet aller Schaum, die Flüssigkeit siedet ohne ferner in die Höhe zu steigen oder consistente Blasen zu werfen, alle Seife findet sich in einer durchscheinenden, durch dazwischenliegende Kochsalzlösung mehr oder weniger zertheilte, Masse auf der Oberfläche derselben; sie ist jetzt in den Zustand übergegangen, wo Kochsalzlösung und Seife sich gegenseitig kein Wasser mehr entziehen. Diesen Zustand bezeichnen die Seifensieder mit *Kern*. Wird die weiche Seife aus der heißen Flüssigkeit herausgenommen und in passenden Vorrichtungen erkalten lassen, wobei man, so lange sie noch weich ist, durch Umrühren eine völlige Vereinigung der Seife und Zusammenfließen der Salzauflösung bewirkt, so ist sie nach dem Erkalten so fest, daß sie nur schwierig einen Eindruck mit den Fingern annimmt, sie hat alles klebende völlig verloren, und ist nun in dem Zustande, in welcher sie *Kernseife* genannt wird.

Aus einer concentrirten alkalischen Auflösung von Seife in Wasser scheidet sich die aufgelöste Seife bei Zusatz von Kochsalz oder Kochsalzlösung in gallertartigen Flocken ab, und es entsteht eine Mischung, die sich genau so verhält, wie die feste Seife, die man mit verdünnter Kochsalzlösung sieden liefs.

Kohlensaures Kali und Kalihydrat verhalten sich in concentrirten Lösungen genau wie Kochsalz, d. h. sie bewirken eine Scheidung der aufgelösten Seife von der alkalischen Flüssigkeit, in der sie absolut unlöslich ist.

Die Anwendung des eben angeführten Verhaltens auf die Seifenfabrikation ergibt sich von selbst. Das Fett wird mit der kaustischen Lauge bis zum völligen Verschwinden aller fetten Theile im Sieden erhalten, die Lauge darf nur bis zu einem gewissen Grade concentrirt seyn, sie muß so viel Wasser enthalten, daß die gebildete Seife darin vollkommen gelöst bleibt. Man kann z. B. Talg mit Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht Tage lang im Sieden erhalten, ohne daß sich Seife bildet; wird die Lauge concentrirter, so entsteht eine theilweise Verseifung des Talgs, aber die Seife löst sich nicht in der Flüssigkeit auf, sondern sie scheidet sich als feste Masse auf der Oberfläche derselben ab; gießt man nun nach und nach Wasser zu und fährt fort zu sieden, so wird bei einem gewissen Punkte die Masse plötzlich schleimig und dick, und bei mehr Wasser entsteht eine Art zäher Emulsion, *Seifenleim*, welche, wenn Alkali genug vorhanden ist, bei fortgesetzter Erhitzung vollkommen klar und durchsichtig wie der hellste Zuckersyrup wird, sie läßt sich in diesem Zustande in lange Fäden ziehen, welche beim Erkalten entweder durchsichtig bleiben, wie bei der Schmierseife, oder milchig und gallertartig werden. So lange die heiße Masse, auf einem Spatel im Abfließen betrachtet, den mindesten Schein von Trübheit besitzt, opalisirt, so muß das Sieden fortgesetzt oder der Zusatz von Alkalilauge vermehrt werden. Bei vorwaltendem Alkaligehalte hängt das Trübbleiben des Seifenleims entweder von noch nicht vollendeter Zersetzung des Fettes, oder vom Mangel an Wasser ab; die

erstere entdeckt man leicht, wenn eine kleine Quantität der Masse, in destillirtem Wasser gelöst, eine trübe Flüssigkeit giebt; ist diese Auflösung klar und durchsichtig, so ist die Verseifung vollkommen; enthält die Lauge freien Kalk, so wird der Seifenleim ebenfalls nicht vollkommen klar, in diesem Fall bewirkt Zusatz von kohlen saurem Alkali augenblicklich die vollkommenste Klärung der Flüssigkeit.

Um die Trennung der Seife vom Wasser, freien Alkali und Glycerin-oxid zu bewerkstelligen, wird dem siedenden Seifenleim eine gewisse Quantität Kochsalz nach und nach zugesetzt, bei jedem Zusatz wird die völlige Auflösung des Zugesezten abgewartet, es tritt sehr bald in der Flüssigkeit Gerinnung ein; mit dem ersten Zusatz von Kochsalz vermehrt sich die Consistenz des klaren Seifenleims, mit jedem weiteren wird er dünnflüssiger, er verliert seine fadenziehende Beschaffenheit und fällt von einem Spatel in kurzen dicken Massen ab. Sobald die Gerinnung völlig eingetreten, das heißt, sobald man ein Abfließen einer klaren wässerigen Flüssigkeit von den gallertartigen Flocken, die sich gebildet haben, bemerkt, entfernt man das Feuer, läßt die Seife auf der Oberfläche sich sammeln, und läßt sie entweder mit der Flüssigkeit erkalten, oder man schöpft sie im warmen Zustande aus und läßt sie beim Erkalten fest werden.

In dem Zustande, in welchem man sie bei der ersten Operation erhalten hat, ist sie nicht rein, sie enthält viel Wasser, freies Alkali, eingemengte Unreinigkeiten der Lauge, sie sinkt meistens im Wasser nicht zu Boden, ist deshalb wohl zum Hausgebrauche, aber nicht für den Handel geeignet.

Aehnlich wie bei andern chemischen Arbeiten ein Niederschlag durch Auskochen, oder durch Niederschlagung aus einer Lösung mit einer Flüssigkeit, in der er nicht löslich ist, gereinigt wird, geschieht dieß bei der Seife mit einer Kochsalzlösung, die man durch Zusatz von Alkali alkalisch gemacht hat.

Die Seife des ersten Sudes wird entweder mit einer schwachen alkalischen Lauge wieder zu Seifenleim aufgelöst und durch Zusatz von Kochsalz wieder gefällt, und diese Operation mehrmals wiederholt, oder man erhitzt die Seife des ersten Sudes mit einer alkalischen Kochsalzlösung zum Sieden, erhält sie eine Zeitlang darin, läßt sie wieder erkalten und scheidet sie zum zweiten- und drittenmal mit neuer salzhaltiger alkalischer Lauge (ein, zwei, drei, vier Wasser sieden); die auf diese Weise durch Auskochen gereinigte Seife wird bei der letzten Behandlung gahr oder zum Kern gesotten. Wenn der Seifenleim durch Verseifung des Fettes mit Kali gebildet worden ist, so ist die Wirkung des zugesezten Kochsalzes eine doppelte, es löst sich in der zähen Flüssigkeit auf und zerlegt sich mit dem Kalisalz der fetten Säuren, es entsteht Chlorkalium auf der einen Seite und Natriumoxid oder eine Natronseife auf der andern. Die gewöhnliche Hausseife (in Deutschland) ist ein Doppelsalz mit 2 Basen, nemlich Kali und Natron. Dafs in der That eine Zersetzung vor sich gegangen ist, beobachtet man augenblicklich an der beschriebenen Veränderung der Consistenz der Flüssigkeit. Da nun Chlorkalium selbst in concentrirter Auflösung die Fähigkeit nicht besitzt, um eine Trennung der gebildeten Natronseife zu bewirken, so bedarf es eines neuen Kochsalzzusatzes, um die Scheidung hervorzubringen. Bei der Anwendung der Kalilauge zur Seifenfabrikation bedarf man zum ersten Aussalzen etwas mehr als die doppelte Menge Kochsalz.

Bei Darstellungen von Kaliseifen muß man sich zur Scheidung der Seife einer concentrirten Kalilauge bedienen. Essigsäures und weinsaures Kali können in manchen Fällen seine Stelle vertreten. Durch längeres Liegen an der Luft geht das freie Kali in kohlen saures Salz über, und läßt sich durch Auflösen der Seife in Alkohol davon trennen.

Bei der Seifenfabrikation im Großen ist die Verseifung des Fettes bei der ersten Behandlung mit alkalischer Lauge gewöhnlich nicht vollendet,

und die wiederholten Behandlungen mit frischer alkalischer Lauge haben neben der Reinigung den bestimmten Zweck, die Verseifung vollkommen zu machen.

Bei der Verseifung von Olivenöl und andern hängt sich der Seifenleim häufig an den Boden der Kessel und brennt an, bei diesen wird die alkalische Lauge von vornherein mit so viel Kochsalz vermischt angewendet, daß die sich bildende Seife in einem größeren Zustand der Zertheilung, aber dennoch vor der völligen Auflösung zu Seifenleim geschützt erhalten wird.

Bei der Fabrikation der gewöhnlichen Hausseife wird die Seife des ersten Sudes nur ein einziges Mal wieder um- und zum Kern gesotten. Die erhaltene Kernseife wird für den Detailhandel mit schwacher salzhaltiger Lauge wieder aufquellen lassen, wodurch sie 15—20 p. c. Wasser mehr aufnimmt, als die Kernseife enthält, sie wird alsdann in die Form geschöpft und nach dem Erkalten mit dünnem Draht zerschnitten.

Die Kernseife ist gewöhnlich blau oder grünlich gefärbt; diese Farbe rührt meistens von Schwefeleisen oder -Kupfer oder Eisenoxid- oder Kupferoxidseife her. Beim Erkalten der weichen Kernseife scheiden sich diese färbenden Materien von der Seifenmasse und vereinigen sich an gewissen Stellen mehr oder weniger, wodurch nach dem völligen Erstarren eine Art von Marmorirung entsteht, welche für die Kernseife charakteristisch ist. Gewöhnlich wird diese Marmorirung künstlich durch Zusatz von Eisenvitriol oder Einmischung von Eisenoxid in der weichen Masse hervorgebracht.

Bei der Fabrikation der weissen oder Tafelseife wird die Kernseife mit salzhaltender alkalischer Lauge durch Erwärmen in flüssigen Zustand gebracht, und darin in dem bedeckten Kessel so lange erhalten, bis sich alle färbenden Materien zu Boden gesetzt haben, die Seife wird alsdann ausgeschöpft und erkalten lassen. Je mehr Wasser hierbei die Seife aufgenommen, d. h. je flüssiger sie geworden, desto vollkommener ist die Abscheidung der fremden Stoffe, desto weisser ist die Seife. Da nun das aufgenommene Wasser nicht wieder abgeschieden, sondern als Seife verkauft wird, so ergibt sich hieraus von selbst, daß sie an und für sich einen geringeren Werth in ihrer Anwendung als die Kernseife besitzt. Die weisse Seife enthält 45—60, die marmorirte Seife 25—30 p. c. Wasser.

Die Fabrikation der Schmierseifen ist die einfachste von allen. Die trocknenden Oele, die zu ihrer Darstellung dienen, werden mit verdünnter Kalilauge entweder allein, oder mit Thran, Talg und andern Fetten gemengt im Sieden erhalten, bis daß die Verseifung vollendet, d. h. eine Masse gebildet ist, die sich in lange, völlig durchsichtige Fäden zieht. Bei ihrer Darstellung wird besondere Rücksicht auf den Konzentrationsgrad der Lauge genommen; alle Schmierseifen sind nemlich in mäsig concentrirter Kalilauge ganz unlöslich, und scheiden sich aus ihrer Auflösung durch Zusatz von starken Laugen ab. Der Seifenleim wird demnach bei überschüssiger starker Lauge nicht klar, sondern bleibt milchähnlich, durch Zusatz von Wasser wird alsdann die heisse Flüssigkeit dick, brei- oder gallertartig. Beim Mangel an Alkali entsteht saures saures Kali, was sich in dicken Massen an den Boden des Kessels anhängt; Zusatz von alkalischer Lauge verwandelt das saure Salz in neutrales. Eine Abscheidung des Glyceryloxids von der Seife findet nicht statt, durch Zusatz von starken alkalischen Laugen läßt sie sich übrigens bewirken.

Die im Handel vorkommenden Schmierseifen besitzen eine dicke zähe Beschaffenheit und eine grüne oder grünbraune Farbe; sie sind in dünnen Lagen durchsichtig, glänzend, weich, nicht fettig im Anfühlen, von eigenenthümlichem Geruch und stark alkalischer Reaction. An manchen Orten setzt man den Oelen bei ihrer Verwandlung in Schmierseife Talg zu, in welchem Fall sie von eingemengtem kristallinischem talgsaurem Kali eine mehr körnige Beschaffenheit erhält. *Chevreul* und *Thenard* fanden in Schmierseifen, die im Handel vorkamen (*verte*), 39,2—44 Th. Oel- und

Margarinsäure, 8,8—9,5 Kali und 46,5—52 Th. Wasser. Stets enthält sie Glyceryloxidhydrat, und die aus Thran bereitete dolphinsaures Kali, wovon sie ihren Geruch erhält.

Wird die Auflösung einer Seife mit alkalischer Basis mit einem Erd- oder Metallsalze vermischt, so entstehen dicke weisse oder gefärbte Niederschläge, in denen das Alkali ersetzt ist durch Erden oder Metalloxide.

Mit Kalk-, Baryt- und andern Salzen entstehen auf diese Weise in Wasser unlösliche Kalk-, Baryt- etc. Seifen. Von dem Gehalt an Kalk, Bittererde in den sogenannten harten Wassern, und der Bildung unlöslicher Kalk- oder Bittererde-Seife rührt das rahmartige Gerinnen des gewöhnlichen Seifenwassers her, wenn es mit diesen Wassern vermischt wird.

Ist der Kalk als kohlen-saurer Kalk in den Wassern gelöst, so ist der Zusatz von etwas kautischem Kali oder auch Kalkmilch nöthig, um dem Wasser diese Eigenschaft zu nehmen; enthält das Wasser Gyps oder Bittererdesalze, so dient ein Zusatz von kohlen-saurem Alkali (Aschen-lauge, Sodalaug), um die gelösten Erden abzuschneiden.

In concentrirter Kochsalzlösung ist, wie oben angeführt, die Natron-seife nicht löslich, daher ein Gerinnen in der Seifenauflösung dadurch bewirkt wird. Kaliseifen lösen sich in der Kälte in schwacher Kochsalzlauge ohne Zersetzung, bei Anwendung von Wärme und concentrirter Lösung tritt hingegen eine wechselseitige Zersetzung, Bildung von Natronseife und Chlorkalium, und demzufolge Gerinnung ein.

Die Kalk-, Baryt- und Strontianseifen stellen weisse, schwierig schmelzbare, in Wasser und Weingeist unlösliche pulverige oder feste Massen dar. Die Bittererdeseife (aus Bittersalz und gemeiner Seife) ist weifs, fettig im Anfühlen, schmelzbar in gelinder Wärme, nach dem Erkalten durchsichtig und spröde, sie löst sich in fetten Oelen und Alkohol. Die Thonerdeseife ist im trocknen Zustande weifs, biegsam und zähe, schmelzbar in der Wärme, in Wasser, Oelen und Alkohol unlöslich.

Manganseife kann durch Zersetzung eines Manganoxidulsalzes mittelst einer Seifenlösung, oder durch directes Erhitzen von Talg oder Olivenöl mit Braunstein erhalten werden; bei Anwendung des letzteren entwickelt sich durch Zersetzung des Glyceryloxids reichlich Kohlen-säure.

Eisenseife, Kupferseife, durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxidul oder Kupferoxid mittelst Seifenlösung dargestellt, sind beide unlöslich in Wasser, die erstere von bräunlicher, die andere von grüner Farbe; beide sind in Terpentinöl, Aether und fetten Oelen löslich.

Bleiseife, durch Fällung eines Bleisalzes durch gemeine Seife dargestellt, ist weifs, weich, biegsam, in der Wärme klebend, beim Erhitzen schmelzend, nach dem Erkalten durchscheinend (Bleipflaster, siehe Olivenöl).

Quecksilbersalze und Silbersalze geben mit gemeiner Seifenlösung weisse Niederschläge.

In der Natur vorkommende trocknende und nicht trocknende Fette.

Trocknende Oele.

Die trocknenden Oele werden aus ölreichen Saamen durch mechanischen Druck mit oder ohne Anwendung der Wärme erhalten. Das Oel aus frischem Saamen ist schleimig, unklar und trübe. Gewöhnlich wird zum Oelschlagen 2—6 Monate alter Saamen genommen. Die trocknenden Oele enthalten meistens geringe Mengen kristallisirender fester Fette; sie sind stets mehr oder weniger gelb oder bräunlich gefärbt und besitzen einen schwachen für jedes Oel eigenthümlichen Geruch. Sie sind im Anfühlen minder fett, als die nicht trocknenden Oele.

Die Fähigkeit dieser Oele, an der Luft zu harz- oder firnifsartigen

nicht fetten Körpern überzugehen, ist höchst verschieden. *Leinöl* und *Nußöl* besitzen diese Fähigkeit im ausgezeichnetesten Grade; diese Oele dienen zu Oelanstrichen, zu Oel- und Lack-Firnissen, zur Bereitung der Druckerschwärze. Die andern dienen als Speiseöl, oder als Beleuchtungsmittel. Mit Lein-, Nuß- oder Hanföl getränkte poröse brennbare Stoffe, Papier, Hobelspäne, Zeuge, Abfälle von vegetabilischen Stoffen, in denen das sich oxidirende Oel dem Sauerstoff eine große Oberfläche darbietet, bewirkt dessen Absorption eine so große Temperaturerhöhung, daß sich diese Massen häufig von selbst entzünden. Das Mohnöl wird in der Oelmalerei zu sehr hellen Farben, weiß und anderen angewendet, indem es diesen Farben ihren Glanz nicht nimmt; es wird zu diesem Behufe durch Aussetzen an die Sonne in flachen offenen Gefäßen, welche halb mit Salzwasser, halb mit Oel angefüllt sind, gebleicht. Das Leinöl reinigt man, wiewohl unvollkommen, für seine Anwendung zu ähnlichen Zwecken durch starke Bewegung und Kochenlassen mit Salzwasser.

Die Fähigkeit der Oele, an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und zu glänzenden festen Ueberzügen auszutrocknen, wird wesentlich durch ihre Reinheit bedingt: in dem Zustande, in welchem sie im Handel vorkommen, enthalten sie fremde Materien aufgelöst, die man gewöhnlich mit Schleim, vegetabilischem Eiweiß etc. bezeichnet, welche, indem sie die Theilchen des Oels vor der Berührung mit Sauerstoff schützen, seine Oxidation verhindern oder verlangsamen. Nach und nach erleiden diese Stoffe aber selbst eine Zerstörung durch die Einwirkung des Sauerstoffs, und von dem Augenblick an, wo sie vollendet ist, geht die Oxidation des Oels mit großer Schnelligkeit von statten. Die Beobachtung *Saussure's*, daß Nußöl während dem Zeitraum von 8 Monaten nur 3mal sein eignes Volumen Sauerstoff, in den darauf folgenden 10 Tagen aber das sechszigfache Volumen davon aufnehme, findet in dieser Beschaffenheit ihre Erklärung. Die Verwandlung des langsam trocknenden Oels in schnell trocknenden Firniß beruht nicht, wie man bis jetzt glaubte, auf einer Oxidation durch den Sauerstoff des Bleioxids, oder auf einer Verseifung des Oels, sondern lediglich auf einer Reinigung von den beigemischten Materien. Beim anhaltenden schwachen Sieden werden diese Materien zerstört. Gewöhnlich wird dem Oel $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{20}$ Bleioxid zugesetzt, was sich darin vollkommen löst und nach dem Verharzen des Oels an der Luft einen festeren Ueberzug bildet. Ist die Menge des zugesetzten Bleioxids zu groß, so tritt Verseifung ein; das Glycerioxid wird in der hohen Temperatur zerstört, und durch Bleioxid ersetzt; es entsteht eine mehr oder weniger dickflüssige Masse, die an der Luft nicht oder erst nach sehr langer Zeit fest wird. Sie enthält in diesem Zustande ein Gemenge von ölsäurem und margarinsäurem Bleioxid.

Zusatz von Wasser zu dem Gemenge von Oel mit Bleioxid beschleunigt und befördert die Reinigung desselben, d. h. die Firnißbildung; dauert die Berührung des Bleioxids und des Wassers mit dem Oel über einen gewissen Zeitpunkt hinaus, so tritt wieder Verseifung ein; das Wasser enthält alsdann Glycerioxidhydrat. Der bei Anwendung von Wärme bereitete Firniß besitzt stets eine dunkle Farbe und kann zu hellen Malereien nicht angewendet werden. Am schnellsten und reinsten erhält man einen vortrefflichen Firniß, wenn man 1 \mathcal{L} Leinöl mit 1 Loth feingeriebener Bleiglätte mengt, alsdann $\frac{1}{16}$ seines Volumens Bleiessig (basisch essigsaures Bleioxid, s. S. 160) zusetzt, und das Ganze durch Umschütteln aufs sorgfältigste mengt. Wird das Umschütteln drei- bis viermal von Zeit zu Zeit wiederholt, und läßt man alsdann durch ruhiges Stehen die Mischung klar werden, so hat man einen Firniß von weingelber Farbe und auf dem Boden des Gefäßes eine wässrige Auflösung von Bleizucker, in welcher ein weißer Schlamm in Menge suspendirt ist, der Bleioxid und die aus dem Oel geschiedenen fremden Substanzen enthält. Gewöhnlich ist der Firniß ebenfalls weißlich getrübt, er wird in diesem Fall durch Filtriren durch Baumwolle vollkommen klar und durchsichtig, er enthält 3 — 5 p. c. Bleioxid in Auflösung, und trocknet an einem warmen Orte in

24 Stunden vollkommen aus. Die wässrige Auflösung von Bleizucker wird durch Filtriren von den beigemengten festen Theilen getrennt; sie kann durch Digestion mit Bleiglätte wieder in Bleiessig verwandelt und in dieser Form zu dem nemlichen Zwecke wieder angewendet werden. Durch Schütteln des bleihaltigen Firnisses mit etwas verdünnter Schwefelsäure kann man alles Bleioxid aufs vollständigste entfernen und ihn bleifrei erhalten.

Der Druckerfirnis wird aus Lein- oder Nufsöl bereitet, die man bis zur Zerstörung des Glyceryloxids einer hohen Temperatur aussetzt, wobei die fetten Säuren, die diese Oele enthalten, ebenfalls eine Veränderung erfahren. Man erhitzt diese Oele über freiem Feuer in Gefäßen von Kupfer, die zur Hälfte oder $\frac{2}{3}$ damit angefüllt sind; im Anfang entwickeln sich Wasserdämpfe, bei höherer Temperatur nimmt das Oel eine dunkle Farbe an, es entbindet sich brennbares Gas neben Kohlensäure, bei diesem Zeitpunkt läßt sich das Gas entzünden, allein es brennt nicht fort. Bei stärkerer anhaltender Hitze geräth das Oel in Bewegung, es schäumt auf, es entwickeln sich neben permanenten brennbaren Gasen verdichtbare brennbare Flüssigkeiten in Gestalt eines grauen Rauches, der sich anzünden läßt und mit hellleuchtender Flamme fortbrennt. Wenn eine Probe des Oels auf einem kalten Teller eine dicke Beschaffenheit zeigt, und sich zwischen den Fingern in lange Fäden auszieht, so ist der Firnis zu seiner Anwendung tauglich. In diesem Zustande trocknet der Firnis mit Druckerwärze gemengt leicht und schnell an der Luft. Ist derselbe nicht lange genug gekocht, so läuft die damit gedruckte Schrift aus, in das Papier ziehen sich Oeltheile, die Schrift erscheint mit einem gelben Rande umgeben und färbt ab. Der Firnis der Kupferdrucker besitzt eine noch stärkere Consistenz; seine Darstellung geschieht wie die des vorhergehenden, nur dafs man die sich entwickelnden Dämpfe anzündet und bis zur verlangten Consistenz des Rückstandes fortbrennen läßt.

Leinöl (Ol. Lin). — Wird durch Auspressen des erwärmten Saamens von *Linum usitatissimum* erhalten; 100 Theile trockner Saamen liefern 20 — 22 Theile Oel. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, eine gelbbraunliche Farbe, und erstarrt erst bei höheren Kältegraden (-16 bis 20°) zu einer gelben talgartigen Masse, sein specifisches Gewicht bei 12° ist 0,9395, es löst sich in 40 Theilen kaltem, in 5 Theilen siedendem Alkohol, und in 1,6 Theilen Aether. Das bis zur Schmelzhitze des Bleis erhitze und wieder erkaltete Oel verdickt sich beim langen Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen zu einer durchsichtigen gallertartigen Masse, welche in Alkohol sich leichter als das ungekochte Oel löst und in der Luft lange schmierig bleibt. Bei sehr langem Sieden für sich hinterläßt es einen schwarzen elastischen dem Kautschuk ähnlichen Rückstand, der in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich ist. Es wird durch Alkalien schwierig verseift und giebt damit stets schmierige gallertartige Seife.

Nach *Saussure* enthalten 100 Theile Leinöl 76,01 Kohlenstoff, 10,57 Wasserstoff und 12,64 Sauerstoff.

Nufsöl (Ol. nuc. Juglandium). Aus den Kernen von *Juglans regia*. Das in der Kälte geschlagene ist wenig gefärbt, von mildem angenehmem Geschmack; es dient als Speiseöl. Das im Handel vorkommende ist gelb, von schwachem ranzigem Geruch und Geschmack; wird bei -27° fest. Verhält sich im Uebrigen wie Leinöl. Nach *Saussure* enthalten 100 Th. Nufsöl 79,77 Kohlenstoff, 10,57 Wasserstoff, 9,12 Sauerstoff.

Hanföl. Wird vorzüglich in Rußland aus Hanfsaamen (*Cannabis sativa*) dargestellt. Es ist gelb, von scharfem Geruch und mil-

dem Geschmack, löst sich in 30 Theilen kaltem und in siedendem Alkohol in jeder Menge, es wird bei -27° fest. Dient als Speise- und Brennöl.

Mohnöl. — Aus *Papaver somniferum*. Das mildeste unter den trocknenden Oelen; dient als Speiseöl. Aus 100 Gewichtstheilen trockenem Saamen erhält man ohne Anwendung der Wärme 30 — 35 Th. sehr wenig gefärbtes geruchloses Oel, in der Wärme geschlagen nahe an 50 p. c. gelblich gefärbtes Oel; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether, und ist in 25 Theilen kaltem und 6 Theilen siedendem Alkohol löslich. Mohnöl mit Bleichkalk (8 Theile mit 1 Theil) zusammengerieben, bildet eine dicke seifenartige Mischung, welche durch Ruhe sich nicht klärt. Mohnöl mit einer Lösung von Bleichkalk mit Wasser gut zusammengeschüttelt, verliert seine Flüssigkeit und wird zähe und klebrig. (Unterschied von Olivenöl.)

Crotonöl (*Ol Crotonis*) von *Croton tiglium*. Ein gelbes oder bräunliches, weniger dickflüssiges, dem Jalappenharz ähnlich riechendes Oel, von anfangs schwach ranzigem, hintennach im Schlunde stark und anhaltend brennendem scharfem Geschmack, von heftig purgirender Wirkung, löst sich in Alkohol und enthält einen flüchtigen Stoff, dem die purgirende Wirkung angehört. Bei der Darstellung dieses Oels werden die Saamen ungeschält auf einer Mühle verkleinert und in Säcken von starkem Zeuge zwischen erwärmten Eisenplatten gepresst, das erhaltene Oel läßt man durch Ruhe klären und filtrirt es zuletzt vom Bodensatze ab. Durch Befeuchtung und Erwärmung des Rückstandes auf $50-60^{\circ}$ mit Alkohol und neues Pressen erhält man eine neue Quantität Oel in Alkohol gelöst, von dem man den Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Nach dieser Methode erhielt *Soubeiran* von 1000 Saamen 146 Theile durch Pressen für sich und 124 Theile aus dem Marke durch Alkohol.

Pinhoenöl oder Brechöl, von *Jatropha multifida* — und *Jatrophaöl* (*Ol. Cicinum* seu *Fici infernalis*) von *Jatropha Curcas*, — sind dem Crotonöl ähnliche, fette, sehr scharfe Oele, die ebenso angewendet werden.

Springkörneröl (*Ol. Euphorbiae Lathyris*). Dem Crotonöl ähnlich, doch dünnflüssiger, blafsgelb gefärbt. Ist milder scharf als die vorigen. Wird ebenfalls als Purgirmittel angewendet. Bewirkt in einer Dosis von 4 — 8 Tropfen Purgiren.

Kürbiskernöl (*Ol. Cucurbitae*), von *Cucurbita Pepo* u. s. w. Ein blafsgelbes, auch braunrothes, ziemlich dickflüssiges, geruchloses mildes Oel, von 0,923 spec. Gewicht. — Wird noch in Apotheken verlangt.

Fischthran (*Adeps Ceti, huile de poisson, fish oil, blubber*), aus dem Wallfischgeschlechte, den Robben und auch den Heringen. Alles aus Fischen und Cetaceen erhaltene Fett besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der von delphinsäurem Glycerioxyd herrührt. Mit einer Auflösung von Kupfervitriol und Kochsalz geschüttelt und durch Ruhe wieder geklärt, durch Filtriren über Kohlenpulver, Behandlung mit Kalkmilch oder schwacher Kalilauge vermindert sich der üble Geruch des Thrans. Nach *Davidson* wird derselbe durch Behandlung mit einer Abkochung von Eichenrinde, sodann durch sorgfältige Mischung des Thrans mit einer Auflösung von Bleichkalk und nachherigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beseitigt. Auf 100 Theile Thran werden 4 Theile Bleich-

kalk in 12 Theilen Wasser gelöst genommen, der Gerbestoff veranlaßt die Ausscheidung der aufgelösten gallertartigen Stoffe, aus der Mischung des Thrans mit der Bleichkalklösung scheidet sich in der Ruhe, indem sich der Thran klärt, eine dicke weiße Masse ab, die Schwefelsäure fällt aus dem erwärmten Thran den aufgelösten Kalk.

Alle Fischthransorten verdanken ihren eigenthümlichen Geruch einer Verbindung des Glyceryloxyds mit Phocensäure von öartiger Beschaffenheit, deren Treoung vom ölsäuren Glyceryloxyd bis jetzt nicht gelungen ist; behandelt man den Fischthran mit Alkohol von 75°, so löst sich vorzugsweise das Gemenge von öl- und phocensaurem Glyceryloxyd auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (*Chevreul*).

Neben Oelsäure und Phocensäure enthalten die Fischthransorten noch eine kristallisirbare Säure, welche nicht näher untersucht ist. Der Thran von *Delphinus globiceps* enthält aufgelösten Wallrath, der sich bei -3° kristallinisch abscheidet. (*Chevreul*)

Unter den Thransorten unterscheidet man *Wallfischthran* (*huile de baleine, whale oil*), *Seekalbfthran* (*seal oil*), *Seehundsthran* (*dogfish oil*), *Stockfischthran* (*cod oil*). — Der *Stockfischthran* wird aus der Leber des *Stockfisches*, *Leng* und *Dorsch* (*Gadus Morrhua*, *Molva* und *Callarias*) erhalten und dient als Arzneimittel. Man hat 1) *weißen* oder *blanken Berger Leberthran*, von hell goldgelber Farbe, mildem Thrangeruch, und mildem, fettigem, thranartigem Geschmack, spezifisches Gewicht 0,920; er wird aus der frischen Leber durch freiwilliges Ausfließen an der Sonne erhalten; 2) *braunen Leberthran*, von dunkelbrauner Farbe (gegen das Licht gehalten blaugrün), widerlich scharfem Thrangeschmack und Geruch, ist meistens trübe, von 0,921 spezifischem Gewicht. Der Letztere wird durch Fäulniß aus der Leber erhalten und beide Fettarten trocknen langsam an der Luft aus. Die ächten Sorten enthalten Iod und sind vor ihrer Anwendung auf Iodgehalt zu prüfen. Durch Verseifung von 2—3 Unzen mit Kali, vorsichtige Neutralisation mit reiner verdünnter Schwefelsäure, Abscheidung der fetten Säuren von der Auflösung des schwefelsauren Kali's und Abdampfen erhält man Kristalle von schwefelsaurem Kali, und eine Mutterlauge, welche, mit Stärkekleister gemengt, beim Zusatz von Chlorwasser, verdünnter Salpetersäure etc. sich blau färbt.

Aatquappenfett (*Oleum seu liquor Mustelae fluviatilis hepaticus*). Aus der Leber von *Gadus Lota* durch Ausschmelzen an der Sonne. Ein gelbliches Oel von schwachem Thrangeruch. Wird gegen Flecken der Hornhaut gerührt.

Aschenfett (*Axungia seu oleum Asciae*) von *Salmo Thymallus*. Ein bräunlich gelbes mildes Oel von schwachem Fischgeruch. Kommt im Handel für Thran vor.

Toulourou-Oel (von *Pagurus Latro*), braungelb, von ranziger Beschaffenheit, wird von den Negern am Senegal gegen Rheumatismus gebraucht.

Fette, nicht trocknende Oele.

Die in der Natur vorkommenden fetten Oele haben theils zu Speisen, theils als Beleuchtungsmittel einen vorzüglichen Werth, sie unterscheiden sich von den trocknenden Oelen hauptsächlich durch ihr Verhalten an der Luft, durch die sie nach und nach weiter verändert werden, ohne aber zu eiweißartigen glänzenden Ueberzügen auszutrocknen, sie verdicken sich, bleiben aber stets schmierig, seifenartig.

Mit salpetriger Säure in Berührung verdickt sich diese Klasse von Oelen und nimmt zum Theil eine feste, wachs- oder talgartige Beschaffenheit an, diese Beschaffenheit nimmt in einem sehr bemerklichen Grade ab, wenn sie mit manchen trocknenden Oelen verfälscht sind. Je nach dem Verfahren der Gewinnung dieser Oele sind sie mehr oder weniger rein oder gefärbt, von mildem oder ranzigem Geschmacke. Die warm geschlagenen Oele sind schleimig, trübe, sie nehmen an der Luft besonders leicht eine saure Reaction und unangenehmen Geruch und Geschmack an. Man benutzt sehr verschiedene Wege, um diese Oele zu reinigen. Das Oel der Brassica-Arten z. B., was theils als Speiseöl, vorzüglich aber als Brennöl benutzt wird, wenn es ungereinigt in Lampen verbrannt wird, setzt in dem Dochte eine harte, wenig poröse Kohle ab, welche die Poren desselben verstopft, und das Aufsaugen des Oels in die Flamme hindert, eine Folge davon ist eine unvollkommene Verbrennung und Rußbildung. Diese Oelsorten werden von den Materien, welche diese Erscheinungen bedingen, nach einem wenig kostspieligen Verfahren gereinigt, was von *Gower* 1790 zuerst angewendet und von *Thenard* beschrieben und verbessert worden ist. Es besteht darin, daß man die Oele mit 1 — 2 p. c. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen mengt, wodurch sich das Oel sogleich grün, grünbraun, nach einiger Zeit schwarz färbt; wird es in diesem Zustande eine Zeitlang in anhaltender Bewegung erhalten, so scheiden sich schwarze oder braunschwarze Flocken ab, die sich in der Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur leicht vereinigen und auf dem Boden sammeln. Mit der Entfernung der anhängenden Schwefelsäure ist die Reinigung des Oels vollendet. Dieß geschieht entweder mittelst Durch-einanderschütteln und Waschen mit $\frac{1}{4}$ von dem Volumen des Oels warmen Wassers, einer dünnen Kalkmilch, oder man läßt aus einem Dampfkessel Wasserdämpfe durch das Oel streichen. Nachdem sich das Wasser und die durch die Schwefelsäure abgeschiedenen färbenden Stoffe in der Ruhe von dem Oel geschieden haben, wird es durch poröse Materien, Baumwolle, Moos, grobes Holzkohlenpulver, filtrirt und klar erhalten. *Dubrunfaut* klärt das mit Schwefelsäure gereinigte und von dem Wasser getrennte Oel, indem er es mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts gepulverten Oelkuchen sorgfältig mischt und klar absetzen läßt; das geklärte Oel wird abgezogen und der Rückstand benutzt zur Klärung von frischem Oel.

Mit dieser Reinigung verliert das rohe Oel zum großen Theile seine Farbe und wird dünnflüssiger, sein specifisches Gewicht nimmt ab; ohne daß hierdurch seine Verbrennlichkeit bemerkbar erhöht ist, brennt es mit einer weißern und leuchtenderen Flamme. Nach *Schübler's* Versuchen besitzt ein rohes Repsöl ein specifisches Gewicht von 0,9182, nach der Reinigung von 0,9121. Die Ausflußzeiten (Verhältniß der Flüssigkeit) des gereinigten zu dem ungereinigten Oel verhielten sich wie 55,5 : 57,8. Von ungereinigtem Oel verbrannten in der Stunde 40, vom gereinigten 43,8 Gewichtstheile.

Die Reinigung dieser Oele durch concentrirte Schwefelsäure beruht theils auf einer Entfernung von Schleim und andern Materien, welche durch die Schwefelsäure ihre Löslichkeit verlieren und eine Art Verkohlung erfahren, theils und hauptsächlich aber auf der Entziehung von Glyceryloxid und der theilweisen Ueberführung der Glyceryloxidverbindung in die Hydrate der in dem Oel enthaltenen fetten Säuren; bei Anwendung von größerer Menge Säure geht übrigens eine Veränderung der fetten Säuren vor sich, das Oel wird zu dünnflüssig, nimmt an Verbrennlichkeit zu, ohne daß das Leuchtvermögen in demselben Verhältniß steigt.

Zur Reinigung des Olivenöls dienen verschiedene Mittel. Zum Gebrauch als Schmiermittel für Uhren und Instrumente erhält man es sehr klar und farblos, wenn es in einem Gefäße von Blei der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird; man bemerkt nach einigen Tagen einen weißen Absatz, der sich vermehrt, so lange das Oel noch gefärbt ist. Gewöhnlich wird das Oel dem Sonnenlichte ausgesetzt, während man eine Bleiplatte hineinlegt. Das auf diese Weise gebleichte Oel ist bleihaltig.

Ranziges Olivenöl von saurer Reaction und unangenehmem Geruch erhält seinen milden Geschmack und die Eigenschaften wieder, die es im frischen Zustande besitzt, durch Behandlung mit feingepulvertem kristallisirtem kohlen-sauren Natron und nachheriges Auswaschen mit heissem Wasser. Das beste Mittel ist eine Filtration durch ausgewaschene grobgepulverte thierische Kohle.

Olivenöl. Aus den Früchten der *Olea europaea*. — Das im Handel vorkommende Olivenöl ist von verschiedener Beschaffenheit, das aus vollkommen ausgekeimten reifen und gesunden Oliven kalt gepresste Oel wird für das beste gehalten, es kommt in sehr dünngeblasenen Glasflaschen aus Florenz und dem südlichen Frankreich. Das Oel aus reifen Oliven ist grünlichgelb, das mit Anwendung von Wärme gelblich oder schwach strohgelb. Durch Auskochen der rückständigen Kuchen mit Wasser, oder durch Pressen nach vorausgegangenener Fäulniß werden die schlechteren Sorten gewonnen, sie dienen vorzüglich zur Darstellung der Oelseife. Der mehr oder weniger reine und aromatische Geschmack bedingen den Preis des Speiseöls. Das Olivenöl erstarrt bei einigen Graden über 0° zu einer weichen butterartigen Masse, in welcher man sternförmige Kristallisationen bemerkt; das warm gepresste ist reicher an diesem Stearin, es enthält etwa 20—28 p. c. Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste Fett schmilzt bei 20° und ist nach *Pelouze* und *Boudet* eine Verbindung von Olein und Margarin.

Das Olivenöl wird häufig mit wohlfeileren Oelen, namentlich mit Mohnöl verfälscht; die Verwandlung des Olivenöls in Elaidin, d. h. sein Festwerden durch Berührung mit salpetriger Säure, wird als Mittel benutzt, um den Zusatz von fremden Oelen zu erkennen. Bei $\frac{1}{10}$ Mohnöl wird z. B. das Olivenöl nicht fest und hart, sondern bleibt schmierig und breiartig. Auf diese Probe, welche nicht bei allen Sorten Olivenöl constante Resultate liefert, hat überdies die Temperatur und die Quantität der Säure, welche angewendet wird, einen großen Einfluss, so daß derselben Zuverlässigkeit mangelt.

Zum Behufe seiner Anwendung als Schmiermittel läßt sich das Olivenöl durch Schütteln mit etwas Bleiessig, Behandlung des geklärten Oels mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Entfernung aller Säure durch Auswaschen mit siedendem Wasser und Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium reinigen.

Dem Olivenöl, welches zur Seifenbereitung dient, wird gewöhnlich $\frac{1}{3}$ Rüböl, Colzaöl zugesetzt, und zwar geschieht dies, um die Seife weicher zu machen; für sich würde das Oel eine körnig kristallinische Seife geben, deren Beschaffenheit sich für ihre Anwendung zum gewöhnlichen Gebrauch minder gut eignet. Nach *Thenard* enthält die Marseiller Tafelseife, sogenannte Venetianische Seife, 4,6 Theile Natron, 50,2 Th. fette Säuren und 45,2 Th. Wasser. Die marmorirte oder Kernseife enthält 6 Theile Natron, 64 Th. fette Säuren und 30 Th. Wasser.

Medicinische Seife (Sapo medicatus).

Synon.: Im weniger reinen Zustande: venetische, spanische, alikantische Seife (*Sapo venetus, hispanicus, alicanticus*). — Ist margarin- und ölsaures Natron, gemengt mit freiem Natron und Glyceryloxidhydrat.

§. 191. Die reine medicinische Seife erhält man, wenn ein Theil reine Aetznatronlauge, deren specifisches Gewicht sich zum Wasser = 4 : 3 verhält, mit 2 Theilen reinem Olivenöl (Provenceröl), oder nach mehreren Pharmacopöen

Mandelöl, in einem porcellanenen oder steinernen Geschirr einige Stunden anhaltend gerieben, dann, unter öfterm Rühren, einer gelinden Wärme ausgesetzt wird, bis die Masse dick, salbenartig ist, wo sie in Papierkapseln ausgegossen und in gelinder Wärme getrocknet wird. Kürzer und wohl auch besser verfährt man, das Gemenge *über dem Wasserbad* unter fleißigem Rühren so lange zu erhitzen, bis eine harte Seife daraus geworden ist. Scheidet sich noch etwas Oel aus, so setzt man etwas Natronlauge zu. Die Verbindung erfolgt in einigen Stunden. Bei zu langsamer Einwirkung der Stoffe zieht das Natron zum Theil wieder Kohlensäure an, es wird nicht alles Oel gebunden und rancid, die Seife ist schmierig und von widerlichem Geruch. — Auch kann man nach *Bucholz* zuerst aus Oliven- oder Mandel-Oel und Aetzkalilauge durch Kochen Kaliseife bereiten, diese mit Kochsalz zerlegen, und die entstandene Natronseife auswaschen und trocknen.

§. 192. Die *Eigenschaften* der medicinischen Seife sind: Es ist eine weiße, feste, im frischen Zustande knetbare Masse, die aber in warmer Luft nach und nach zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet, so daß sie sich pulvern läßt. Hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen unangenehmen, etwas scharfen Geschmack. — *Bestandtheile*: Oel- und margarinsaures Natron und Wasser, ungefähr 6 — 10 Theile Natron, 50 — 70 Theile Oel- und Margarinsäure und 20 — 30 Theile Wasser. — *Gegen Lösungsmittel* verhält sie sich der Kaliseife gleich, doch erfordert sie etwas mehr Wasser zur Lösung.

Die *Spießglanzseife* (*Sapo stibiatus vel antimoniatu*s) ist ein Gemenge von medicinischer Seife und einer Lösung des Goldschwefels in Aetzkali, oder Natron. — Man bereitet sie, indem ein Theil orangefarbener Spießglanzschwefel in eben so viel oder überhaupt genau so viel, als nöthig ist, Aetzkalilauge durch Kochen gelöst und der verdünnten Lösung 6 Theile medicinische Seife zugesetzt wird. Das Ganze wird zur Pillenmasseconsistenz bei gelinder Wärme verdampft. Wird die Masse gegen Ende wieder roth, so setzt man in kleinen Mengen so lange Aetzkalilauge zu, bis sie weißgrau ist, und verwahrt die fertige Seife in wohlverschlossenen Gefäßen. (Andere Bereitungsarten.) Oder man löst 1 Theil Schwefelantimonnatrium in 5 Theilen Wasser, setzt $1\frac{1}{2}$ Theile medicinische Seife zu, mengt alles innig und verdampft zur Trockne. — Es ist eine weißgraue Masse von Pillenmasseconsistenz, schmeckt seifenartig, schweflicht und scharf alkalisch. An der Luft wird sie bald roth, wobei sich Spießglanzschwefel ausscheidet. — In Wasser ist die frische Spießglanzseife vollkommen löslich. Auch in Weingeist ist sie leicht löslich. Die Lösung derselben in Kalitinktur und Wasser ist die *flüssige Spießglanzseife* (*Liquor Saponis stibiati, Sulphur auratum liquidum, Tinct. Antimonii Jacobi*). — Die Spießglanzseife wird in Pillenform gegeben oder in Weingeist gelöst. Sie wird fast durch jede Säure und die meisten Salze zerlegt.

Bleipflaster (*Emplastra Plumbi*), durch Kochen eines Bleioxids mit Wasser und Oel bereitet, giebt es zweierlei:

a) *Silberglätt-Pflaster* (*Emplastrum Lithargyri*).

Synonyme: Einfaches Diachylon-Pflaster (*Emplastrum diachylon simplex*). — Gemenge von basisch margarinsäure- und ölsäurem Bleioxid.

Die Bleipflaster sind schon den Alten bekannt gewesen. Ihre Bereitungsart war aber oft durch unnöthige Zusätze u. s. w. sehr langwierig. Den Vorgang beim Kochen der Fette mit Bleioxid und Wasser kennt man aber erst seit *Chevreul's* Entdeckung der Talg-, Margarín- und Oelsäure genau.

§. 193. Das Silberglättpflaster wird durch Kochen von 5 Theilen feingepulverter Glätte mit 9 Theilen Olivenöl bei Zusatz von Wasser, bis Pflasterconsistenz erfolgt, bereitet. Am besten erhitzt man das Oel bis auf 180 — 190° für sich und trägt nach und nach die zu einem etwas consistenten Brei mit heißem Wasser angerührte Bleiglätte ein, so daß der Zusatz der zweiten Portion erst dann erfolgt, wenn das Wasser der ersten verdampft und verraucht ist. Es ist nothwendig, die Mischung durch Umrühren in steter Bewegung und das Oel stets auf gleichem Temperaturgrade zu erhalten, in diesem Fall ist das Pflaster mit dem letzten Zusatz von Bleioxid vollendet. Es wird malaxirt und ausgerollt.

§. 194. Das Silberglättpflaster ist weißgrau (zu dunkles Pflaster wird durch starkes Kochen viel heller), es muß in heißem Zustande in einer zähen Masse, nicht in zertheilten Tropfen vom Spatel abfließen; es schmilzt in höherer Temperatur zu einer ölartigen undurchsichtigen Masse.

Bei der Behandlung von Olivenöl mit Bleioxid bei Gegenwart von Wasser wird das Glyceryloxid in dem Oel ersetzt durch die doppelte Menge Bleioxid, es entsteht basisch margarín- und ölsaures Bleioxid und auf der andern Seite Glyceryloxidhydrat, was sich in dem überschüssigen Wasser auflöst und durch Malaxiren entfernt wird. In Frankreich werden anstatt reinem Olivenöl gleiche Theile Olivenöl, Schweineschmalz und Bleioxid genommen. Dieses Pflaster enthält außer den angegebenen Bestandtheilen noch basisch talgsaures Bleioxid.

Man hat in Deutschland und Frankreich versucht, das Bleiglättpflaster auf nassem Wege, nemlich durch Fällung einer Olivenölseife mit neutralem oder basischem essigsauerm Bleioxid, darzustellen. Wenn diese Fällung warm und mit einem Ueberschuss des Bleisalzes geschieht, so erhält man eine weiße Masse, welche leicht malaxirbar ist, aber sich von dem ebenbeschriebenen durch einen geringeren Gehalt an Bleioxid und durch die Fähigkeit unterscheidet, in der Hitze zu einer durchsichtigen Masse zu schmelzen. Dieses Pflaster nimmt außerdem mit dem Alter eine immer festere Beschaffenheit an, es wird sehr hart, spröde und brüchig. In allen Fällen ist dieses Pflaster in seiner Zusammensetzung dem deutschen ähnlich, aber insofern verschieden von dem des französischen Codex, als in demselben talgsaures Bleioxid fehlt. Die Abweichung in den Eigenschaften des auf trockenem Wege und durch Niederschlagung erhaltenen Pflasters hat zu einer nähern Untersuchung des ersteren geführt, aus der sich ein Gehalt von freiem flüssigem Fett (Olein) herausgestellt hat. Für das pharmaceutische Präparat ist mithin die ursprüngliche Vorschrift jeder andern vorzuziehen, um so mehr, da sie an Einfachheit alle andern übertrifft. Versuche, durch Einleiten von Wasserdämpfen in das heißerhaltene Gemenge von Bleioxid und Oel das Pflaster zu bereiten, haben günstige Resultate, nemlich ein schönes Pflaster gegeben; allein da dieser Weg nicht bequemer ist, als der frühere, und besondere Apparate erfordert, so wird er nur an wenigen Orten befolgt.

Die Reinheit und der Zustand des Bleioxids hat auf die Beschaffenheit des Pflasters einigen Einfluß. Wählt man zu seiner Darstellung reines Bleioxid (Massicot), so bleibt kein Theil des Oels unverseift und man er-

hält eine dem auf nassem Wege bereiteten Pflaster gleiche Verbindung. Die gewöhnliche Bleiglätte in dem verglasten Zustand, in dem sie im Handel vorkommt, eignet sich am besten, nur verliert das daraus bereitete Pflaster viel von seinem Zusammenhang, wenn sie sehr eisen- oder kupferhaltig ist. Bei Anwendung von Mennige muß das Oel anfänglich ohne Wasser sehr stark erhitzt und die Mennige trocken hinzugebracht werden; in diesem Fall wird durch den überschüssigen Sauerstoff dieses Oxids das Glycerioxyd zerstört und die Verbindung der fetten Säuren mit dem Bleioxyd alsdann vermittelt.

Die rohe Oelsäure, welche als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Stearinkerzen abfällt, giebt mit ihrem halben Gewicht Bleioxyd ein vortreffliches Pflaster, und empfiehlt sich durch ihre Wohlfeilheit und durch die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung vor sich geht, zu dieser Darstellung. Das Bleioxyd, was man zu der erhitzten Oelsäure bringt, löst sich dann mit derselben Schnelligkeit auf, wie Salz im Wasser; es ist zweckmäßig, zu Ende Wasser zu der Mischung zu bringen, wodurch der Erhöhung der Temperatur über 100° vorgebeugt wird.

b) Bleiweißpflaster (*Emplastrum Cerussae*).

Synon.: Weißgekochtes Pflaster, Froschlaichpflaster (*Emplastrum album coctum*, de spermate ranarum).

§. 195. Das Bleiweißpflaster wird bereitet, indem 9 Theile Baumöl in einem geräumigen kupfernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, und hierauf 16 Theile feingepulvertes, reines Bleiweiß unter beständigem Rühren zugesetzt werden. Man kocht das Gemenge unter öfterm Zusatz von wenig Wasser und immerwährendem Rühren, bis es die gehörige Consistenz hat, worauf es malaxirt und ausgerollt wird. Der Kessel muß sehr geräumig seyn; höchstens $\frac{1}{2}$ darf von dem Gemenge erfüllt werden. Beim Zusetzen von Wasser muß im Anfang vorsichtig verfahren, und wenn etwas stark erhitzt wurde, am besten der Kessel vom Feuer entfernt werden. Das anfängliche Erhitzen des Oels mit Bleiweiß ohne Wasser befördert zwar die Pflasterbildung, doch darf es nicht zu weit getrieben werden, sonst fällt das Pflaster grau aus (nach *Gussow* darf es bis auf 110 bis 120° erhitzt werden). Man muß Sorge tragen, daß beständig Wasser in dem Gemische ist; daher von Zeit zu Zeit zugesetzt werden muß, oder man läßt beständig so viel nachtröpfeln, als verdampft; doch wenn zuviel Wasser immer dabei ist, geht die Pflasterbildung langsam vor sich. Es muß beständig mit einem breiten hölzernen Spatel gerührt und das Feuer nur mäßig unterhalten werden, daß es zwar immer kocht, aber nicht zu stark, weil die Masse leicht übersteigt und anbrennt. Daher man, wo es nöthig ist, das Feuer schnell dämpft, oder den Kessel abhebt. Sollte zufällig, bei Mangel an Wasser, das Pflaster etwas grau geworden seyn, so läßt sich dieses einigermaßen verbessern, wenn man etwas viel Wasser zusetzt, und unter heftigem Umrühren das Pflaster einige Zeit stark kocht. Die Consistenz erkennt man daran, wenn das heiße Pflaster zähe, in einer zusammenhängenden Masse, nicht in zertheilten Tropfen vom Spatel fließt, und eine Probe nach dem Erkalten fest und schwer knethar, fast brüchig ist. Man verdampft dann den Rest des Wassers in sehr gelinder Hitze. *Buchholz* schlug vor, dem Gemenge von Bleiweiß und Baumöl noch $\frac{1}{2}$ Bleiglätte zuzusetzen, wodurch die Arbeit sehr beschleunigt und doch ein weißes Pflaster erhalten wird. Die neueste preussische Pharmacopöe befolgt diese Vorschrift und läßt auf 54 Theile Baumöl und 84 Theile Bleiweiß 12 Theile Silberglätte nehmen. Die Glätte wird zuerst mit dem Oel gekocht und dann das Bleiweiß nach und nach zugesetzt. Alle übrigen Künsteleien, Zusatz von Zinkvitriol u. s. w., taugen nichts, und sind unnöthig, wenn reines Bleiweiß (am besten ge-

schlammtes Schieferweißs) genommen wird. (Das durch Fällen des Bleizuckers mit kohlensaurem Kali erhaltene Bleiweiß taugt nach *Pfaff* zur Bereitung des Bleipflasters nicht.) Nach *Soubeiran* werden zur Darstellung des Bleiweißpflasters 48 Th. Olivenöl, 16 Th. Bleiweiß und 3 Th. Wachs wie oben zur Pflasterconsistenz gekocht. Das Wachs dient hierbei um die Pflasterconsistenz hervorzubringen, welche nach den angegebenen Verhältnissen von Oel und Bleiweiß nicht erfolgt.

Erklärung: Das Bleioxid bewirkt in der Kochhitze, in Verbindung mit Wasser, ähnlich den Alkalien, die Bildung von Oel- und Margarinsäure, welche damit das verlangte Produkt nebst Oelsüß bilden; die Kohlen- und Essigsäure des Bleiweißes entweichen. Wasser ist hierzu ebenfalls wesentlich, weil die gebildeten Säuren und das Oelsüß Wasser oder dessen Elemente aufnehmen, und Oel und Bleioxid, bis auf 83° R. erhitzt, wirken gar nicht auf einander, während bei Gegenwart von Wasser, bei gleicher Temperatur, schnell Pflasterbildung Statt hat. (Vergl. auch *Magaz. für Pharmac.* Bd. 16. S. 59.)

§. 196. Die *Eigenschaften* des Bleiweißpflasters sind: Es ist eine glänzend weiße, feste Masse, in der Kälte etwas brüchig, in der Wärme der Hand wird es zähe und knetbar, dafs es sich streichen läßt; in der Kochhitze des Wassers schmilzt es zu einer klebrigen, undurchsichtigen Masse (durch langes Liegen wird es härter und spröder, auch mit der Zeit mehr gelblich). Geschmacklos, von schwachem, eigenthümlichem Geruch; unlöslich in Wasser, aber löslich in ätherischen Oelen und Fetten in der Wärme. — Das durch Kochen erhaltene Bleiweißpflaster enthält noch kohlensaures und Spuren von essigsaurem Bleioxid. Weingeist, mehr noch Aether, nimmt daraus ölsaures Bleioxid auf und läßt margarinsaures u. s. w. zurück. Wird es anhaltend bis etwa 130° R. erhitzt, so verliert es sein Wasser und wird grau; in stärkerer Hitze wird es zerstört und hinterläßt in verschlossenen Gefäßen ein Bleikorn.

Eisen-Seife (Pflaster — *Sapo Ferri*) erhält man durch Niederschlagen von Eisenvitriollösung mit Oelatronseife (5 Theile Vitriol auf 6 Th. Seife). Grünlich-weißer Niederschlag, der durch Auswaschen und Zusammenschmelzen schmutziggelblichgrün und an der Luft braun wird, von Ansehen und Consistenz dem vordunkelgrün und an der Luft braunrothe und geschmeidigere hergehenden ähnlich. — *Eisenoxidsalze* liefern braunrothe und geschmeidigere Verbindungen. — Die *eisentalgsauren* Verbindungen (aus Hausseife bereitet) sind härter. — Seit Kurzem fängt man an, diese Pflaster als Arzneimittel zu gebrauchen. (Vergl. *Württemberg. med. Corresp. Blatt*, Jahrg. I. No. 1, S. 144.)

Quecksilber-Seife (Pflaster — *Sapo Hydrargyri*) wird nach der russischen Pharmacopöe erhalten, indem eine wässerige Lösung von venetischer Seife, so lange ein Niederschlag entsteht, mit salpetersaurem Quecksilberoxidul versetzt wird, welcher mit Wasser wohl ausgewaschen und durch Pressen vom Wasser befreit wird. — Eine beim Niederschlagen weiße, weiche durch Aussüßen mit warmem Wasser leicht blaugrau werdende, weiche salbenartige Masse; unlöslich in Wasser und Weingeist. Ist öl- und margarinsaures Quecksilberoxidul. — Wird in Verbindung mit Salmiakgeist als Liniment zu Einreibungen benutzt. — Nach *Piepenbring* setzt man der so erhaltenen Quecksilberseife in der Wärme so lange Aetzkalllösung zu, bis sie in Wasser löslich ist. Die so bereitete Quecksilberseife ist eine schwarzgraue, etwas weiche, salbenartige Masse, die unter Abscheidung von Quecksilberoxidul in Wasser und Weingeist löslich ist. Es ist ein bloßes Gemenge von Kaliseife und Quecksilberoxidul.

Mandelöl (*Ol. Amygdalarum*). — Bei — 20 — 24° setzt das Mandelöl etwa den vierten Theil seines Gewichts eines bei 6 — 7° schmelzenden Stearins ab; das aus frischen oder

nassen bitteren Mandeln gepresste Oel enthält Blausäure und Benzoylwasserstoff. Es giebt mit Alkalien weiche Seifen. — 16 Unzen Mandeln liefern 6 Unzen Oel.

Farrenkrautwurzelöl (*Ol. rad. Filicis Maris*). Von *Aspidium Filix Mas* durch Ausziehen mit Aether zu erhalten. Die wohlgerereinigte, gesunde, innen grüne Wurzel wird schnell getrocknet und mit schwach erwärmtem Aether (am einfachsten in der Realschen Presse) ausgezogen; der Aether durch Destillation und Abdampfen entfernt. Der Rückstand ist das unreine harz- und zum Theil auch *extracthaltige* Oel von *Peschier*. Will man es reinigen, so behandelt man es 2—3mal mit seinem 1½fachen Gewicht Weingeist von 0,85 spec. Gewicht, welcher die Beimischungen aufnimmt. — Ein dunkelbräunlichgrünes, dickflüssiges Oel von widerlich rancidem, scharfem Geschmack und eigenthümlich rancidem Geruch; erstarrt bei 0° butterartig. Das harzhaltige Oel ist etwas mehr zähe und schmeckt schärfer. — Letzteres wird (in Pillenform) als ein vorzügliches Mittel gegen den Bandwurm gebraucht; *Peschier*. (Vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 7. S. 38, Bd. 13. S. 188, Bd. 17. S. 78, Bd. 18. S. 157. u. Bd. 22. S. 48.)

Eieröl (*Ol. Ovorum*). Aus dem *Dotter* der *Hühnereier*, von welchem durch vorsichtiges Erwärmen unter beständigem Umrühren das Wasser verdampft wird, bis er, etwas zwischen den Fingern gedrückt, Oel von sich giebt, durch Auspressen erhalten. Nach *Mialhe* und *Walme* erhält man weit mehr, wenn das Oel mit Aether ausgezogen wird. Man schüttelt 10 Theile Eigelb mit 25—30 Theilen Wasser tüchtig, setzt dann 7½ Theile Aether zu und schüttelt wieder während einigen Stunden wohl durcheinander, dann läßt man abgelagern und erwärmt wohl auch gelinde, um die Scheidung zu befördern. (*Thubeuf* bringt das Eigelb zur leichtern Scheidung erst durch Kochhitze zum Gerinnen, zerreibt es dann mit Wasser und setzt hierauf Aether zu.) Den klar obenaufschwimmenden ölhaltenden Aether nimmt man ab, destillirt den Aether über, kocht den Rückstand mit Alkohol, bis alles Oel gelöst ist, und filtrirt heiß. Beim Erkalten scheidet sich das Eieröl ab, welches man durch Erhitzen im Wasserbad von den letzten Antheilen Weingeist und Aether befreit. — Hochgelbes, dickflüssiges, ganz mildes Oel; erstarrt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wird sehr bald rancid und mit der Zeit entfärbt.

Ochsenfüßfett (*Axungia pedum Tauri*). Wird erhalten, indem die von der Haut und von allem Talg sorgfältig gereinigten Ochsenfüße zerhackt, und mit Wasser einige Stunden gekocht werden. Das Fett schwimmt auf dem Wasser, und wird nach dem Erkalten abgenommen. — Wasserhelles, etwas dickflüssiges Oel, geruch- und geschmacklos, gesteht nur in starker Kälte zu einer dünnen salbenartigen Masse. Hält sich sehr lange, ohne rancid zu werden. — Dient zu Salben, wo rancid werdendes Fett zu vermeiden ist.

Feste oder weiche Fette; Butter- und Talgarten.

Lorbeeröl (*Ol. Laurinum unguinosum*). Wird aus den Lorbeern durch Kochen und Auspressen erhalten. Von Salbenconsistenz, besitzt eine dunkelgrüne Farbe, einen starken aromatischen Geruch nach Lorbeern, und bitterm Geschmack; es enthält ätherisches Oel und löst sich leicht in Aether zu einer klaren Flüssigkeit. Dient zu Salben.

Cacaobutter (*Ol. seu Butyrum Cacao*). Aus den Bohnen der *Theobroma Cacao*. Die entschälten Bohnen werden in einem erwärmten Kessel zu feinem Brei zerrieben, man setzt alsdann auf 6 Theile 1 Theil heisses Wasser zu und mischt sorgfältig. Das Gemenge nimmt alsdann eine bröckliche Consistenz an, und läßt sich nun in einem Beutel zwischen heissen Platten leicht auspressen. Das im Beutel Zurückbleibende enthält noch Oel, was man durch Befeuichten der gepulverten Masse und wiederholtes Pressen gewinnt. — Die Cacaobutter ist fest, weifs, ziemlich brüchig, schmilzt in der Wärme der Hand, von mildem Geschmaek und schwachem Geruch nach Cacao, ihr specifisches Gewicht ist 0,91. Wird nicht ranzig, und löst sich in Aether und Terpentinöl, wenig in heissem Weingeist; der Hauptbestandtheil der Cacaobutter ist eine kristallisirte Materie, welche bei 29° schmilzt, und eine chemische Verbindung von Olein und Stearin darstellt.

Muskatbutter (*Ol. seu Balsanum Nucistae*). Aus den Nüssen der *Myristica moschata*. Die im Handel in viereckigen pfundschweren Tafeln vorkommende Muskatbutter wird aus den frischen Nüssen, welche etwa die Hälfte ihres Gewichts liefern, erhalten. Sie ist gelb, brüchig, riecht und schmeckt nach ätherischem Muskatöl; die Stücke sind von aufsen braun, inwendig gelb marmorirt. Bei Behandlung der Muskatbutter mit kaltem Alkohol löst sich ein ätherisches und fettes Oel auf, und es bleibt 25 — 30 p. c. von dem Gewichte derselben eines weissen festen Fettes zurück. Durch häufige Kristallisation aus Aether gereinigt, ist es kristallinisch, weifs, perlmutterglänzend, schmilzt bei 31° (*Playfair*) und wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen; durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es hingegen leicht und schnell verseift. Aus der erhaltenen Seife erhält man bei Zersetzung mit Säure eine fette Säure, die aus Alkohol in breiten glänzenden Blättern kristallisirt und bei 50° schmilzt (*Playfair*).

Nach *Pelouze* und *Boudet* ist der in der Muskatbutter enthaltene weifse kristallinische fette Körper reines Margarin.

Cocosbutter. Aus dem Kern der Nüsse von *Cocos nucifera*, *Cocos butyracea*. Weifs, von Salbenconsistenz, schmeckt mild, schmilzt bei 20° und geseht bei 18°; wird sehr leicht ranzig; sie giebt mit Natron eine feste Seife von widrigem Geruch; sie ist ein Gemenge von einem flüssigen mit einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Fett, das letztere ist im gereinigten Zustande identisch mit Elaidin (*Pelouze* und *Boudet*).

Palmbutter, **Palmlöl**, aus der grünen Schale der Frucht der *Avoira Elais*, *Elais Guianensis*. — Die Palmbutter besitzt die Consistenz von Schweineschmalz, eine rothgelbe Farbe, einen Veilchengeruch und milden Geschmack; sie schmilzt in gelinder Wärme zu einem rothgelben Oel; ihr Schmelzpunkt erhöht sich mit dem Alter, frische Palmbutter schmilzt bei 27°, ältere bei 32 — 36°. Sie wird leicht ranzig und scheint eine eigenthümliche Zersetzung zu erleiden. Sehr ranzige Palmbutter giebt nemlich an Wasser freies Glyceryloxid ab und enthält freie Margarin- und Oelsäure; in dieser Beziehung verhält es sich den andern Fetten ähnlich. Von dem flüssigen Oel durch Pressen befreit und mit kochendem Alkohol behandelt hinterläßt die Palmbutter etwa $\frac{1}{3}$ eines schwerlöslichen festen Fettes, welches sich durch häufige Kristallisationen aus Aether, Pressen etc. rein und farblos erhalten läßt. In diesem Zustande schmilzt es bei 50° und giebt, mit Alkalien verseift, Glyceryloxidhydrat und reines palmitinsaures Kali, ohne Beimischung von öl- oder talgsaurem Alkali; die aus dem Kalisalz abgeschiedene Säure schmilzt bei 60°. (*Pelouze* und *Boudet*.)

Die Palmutter enthält einen pomeranzengelben Farbstoff, der sich durch Bleichen in der Sonne, durch Behandlung des geschmolzenen Fettes mit 4 p. c. Schwefelsäure, so wie durch Einleiten von Chlor zerstören läßt.

Das rohe Palmöl dient zur Bereitung von Seife, welche stets den eigenthümlichen Geruch behält; gewöhnlich wird demselben Talg oder Harz zugesetzt, um die Consistenz der Seife zu vermehren.

Galanbutter. Wird häufig mit der Palmutter verwechselt; sie kommt von *Bassia butyracea*, einem Baum aus der Familie der Sapoteen; besitzt die Consistenz von Schmelzbutter, eine röthlichweiße Farbe, und den Geruch und Geschmack der Cacaobutter; schmilzt und geseht bei 21 — 22°, und ist in Alkohol sehr wenig löslich; verhält sich beim Ranzigwerden wie Palmutter.

Pineyaltg, von *Vateria indica*; ein weißgelbliches, ziemlich festes vegetabilisches Fett, von schwachem angenehmem Geruch und 0,9265 specifischem Gewicht, schmilzt bei 36,5°, löst sich schwierig in Weingeist von 82 p. c. — *Krapaöl* und *Krapabutter* kommen im Handel seltener vor.

Talg, Unschlitt (Sevum). — Davon sind officinelle Arten: *Hammeltalg (Sevum ovillum)*, *Ochsentalg (Sevum bovinum)*, *Hirschtalg (Sevum cervinum)*, *Bockstalg (Sevum hircinum)*. Werden durch *Austlassen* der Fette dieser Thiere erhalten. Diese Talgarten unterscheiden sich wenig von einander. Hammel- und Hirschtalg sind aber etwas fester und in reinem Zustande weißer als Ochsentalg. Uebrigens sind sie alle vier bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest, ein wenig zähe. Sie zeichnen sich zum Theil durch einen eigenen Geruch aus, der nach *Chevreul* von *Hircinfett* herrührt, welches beim Verseifen die Seite 323 beschriebene Hircinsäure liefert. Sie enthalten gegen $\frac{3}{4}$ festes Fett, werden an der Luft bald rancid und gelb. Man bleicht sie mit unterchlorigsaurem Kalk, oder unterchlorigsaurer Magnesia und verdünnter Schwefelsäure. Auf 100 Theile Talg 2 bis 4 Th. unterchlorigsaurer Kalk in dem 4- bis 8fachen Gewicht Wasser gelöst, werden in der Wärme vermischt und die zur Zerlegung nöthige Menge Schwefelsäure zugesetzt. Sie bilden mit Natron feste, harte Seife. — Werden zu Salben und Pflaster benutzt; — ferner zu Kerzen u. s. w.

Ochsenmarkfett (Axungia medullae Bovis). Durch Auslassen des Ochsenmarks. Gelblichweißes, ziemlich hartes, brüchiges Fett. Schmilzt leicht in der Hand; riecht eigenthümlich, schmeckt milde. — Wird zu feinen Salben und Pomaden verwendet.

Butter (Butyrum vaccinum). Wird durch starkes Schütteln des Milchrahms, bis sich die Butter in Klumpen ausgesondert hat, bereitet (wohei man als Nebenprodukt *Buttermilch* erhält). Ein weiches, salbenartiges, zart anzuführendes Fett, mehr oder weniger weiß oder gelb; riecht eigenthümlich angenehm nach Butterfett, Butyrin, welches bei der Saponification die S. 321 beschriebene Buttersäure liefert; schmeckt milde angenehm. Enthält noch Käse und Wasser (oder Buttermilch), welche durch Auslassen entfernt werden. Die ausgelassene Butter besteht nach *Chevreul* aus einem festen kristallisirbaren Fett, was nach *Bromeis* Margarinsäure (keine Talgsäure) enthält, ölsaurem und buttersaurem Glyceryloxid, *Butyrin* (Capron und Caprin), in veränderlichen Verhältnissen. Ferner enthält sie gelben Farbestoff und aro-

matisch riechende Materie. Das Butyrin läßt sich von Elain mittelst Alkohol zum Theil scheiden, der es leichter löst. Es riecht und schmeckt nach Butter, wird sehr leicht sauer. — Die Butter wird bald rancid. Muß darum immer frisch seyn. Ausgelassene Butter (Schmalz) hält sich aber lange gut. Durch Alter rancid gewordene Butter verliert ihre rancide Beschaffenheit durch wiederholtes Behandeln mit dem doppelten Gewicht heißen Wassers. Man rührt das heiße Gemenge fleißig durcheinander oder kocht es nach *Peters* besser kurze Zeit und trennt das klare Fett jedesmal von der wässerigen Flüssigkeit. Auf ähnliche Art lassen sich auch andere rancide Fettarten reinigen. Läßt man geschmolzene Butter sehr langsam erkalten, so scheidet sich eine Masse concentrisch gruppirter, undeutlich kristallinischer weißer und fester körniger Kristalle ab, die von einem flüssigen gelben Fett umgeben sind. Durch Pressen lassen sich beide leicht von einander trennen. Gießt man geschmolzene Butter in eiskaltes Wasser, so erhält man sie von der weichen salbenartigen Consistenz der gewöhnlichen frischen Butter. Um frische Butter haltbar zu machen, salzt man sie auch ein, *gesalzene Butter*, diese taugt nicht zum Arzneigebrauch. Besser ist es, sie in Zuckersyrup zu legen, der sie gut conservirt. (Vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 22. S. 68. u. Bd. 29. S. 191.) — Dient zu Salben.

Schweineschmalz (*Adeps suilla*, *Axungia Porci*).

Vom Schwein (*Sus Scropha L.*). Weiß, körnig, von Salbenconsistenz, riecht schwach, schmeckt milde; besteht aus ungefähr 38 Theilen festem und 62 Theilen flüssigem Fett. (Doch wechseln diese Verhältnisse.) Es wird bald rancid. Dieses reinigt man wie Butter. — Dient vorzüglich zu Salben und Pflastern.

Pferdeschmalz oder *Kammfett* (*Axungia Equi*), *Hundsfett* (*Axungia Canis*), sind bei gewöhnlicher Temperatur fast flüssig, riechen widerlich; — *Hasenfett* (*Axungia Leporis*) ist gelb oder röthlich, weich, salbenartig, von eigenthümlichem Geruch; zieht an der Luft schnell Häute und trocknet; gehört also zu den austrocknenden Fetten; — *Gänsefett* (*Axungia Anseris*), weißes, salbenartiges, zartes Fett — und noch mehrere andere Fettarten, die in ihren physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger von einander abweichen, werden in Apotheken aufbewahrt, jedoch meist selten mehr gebraucht.

Wallrathfett.

Synon.: Cétin. — In dem Wallrath und dem Oel des *Delphinus globiceps*.

Fein zerriebener Wallrath wird wiederholt mit siedendem Weingeist von 0,816 spec. Gewicht behandelt, bis der von dem Rückstand abfiltrirte Weingeist nichts Oeliges mehr hinterläßt. Das Uagelöste ist reines Wallrathfett.

Aus der warm gesättigten Auflösung in Alkohol kristallisirt das Wallrathfett in geschmack- und geruchlosen feinen weißen Blättchen von Perlglanz, schmilzt bei 49° (das aus Delphinöl bei 45°) und geseht zu einer strahlig kristallinischen Masse, welche fast hart und weniger fett im Anfühlen ist wie Wallrath. Bei 360° verflüchtigt sich das Wallrathfett ohne Zersetzung. 100 Theile kochender Weingeist von 0,821 spec. Gewicht lösen 2,5 Wallrathfett, welches sich beim Erkalten größtentheils wieder absetzt; es ist leichter in Alkohol löslich, in Aether in der Wärme zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten fest wird; es ist in Holzgeist, Terpentinöl und fetten Oelen löslich. Der trocknen Destillation unterworfen erhält man unter partieller Zersetzung brennbare Gase, ferner 90 p. c. einer bei 23,5 schmelzbaren Masse, welche Oel- und Margarinsäure, unzersetztes Wallrathfett, ein in Kali und Weingeist nicht lösliches Oel und braune Materie enthält (kein Aethal, *Bussy & Lecanu*).

Durch kaustische Alkalien wird das Wallrathfett zersetzt, leichter und schneller bei Gegenwart von margarinsaurem Alkali; es entstehen auf der einen Seite ölsäure und margarinsäure Alkalien, auf der andern scheidet sich Cetyloxidhydrat (Aethyl) ab. 100 Wallrathfett liefern 40,64 Cetyloxidhydrat (Aethyl) und 60,96 eines Gemenges von Oelsäure und Margarinsäure, was bei 44—43° schmilzt. Diesem Schmelzpunkt nach betrachtet es *Chevreul* als ein Gemenge von 31,6 Margarinsäure und 29,3 Oelsäure. Säuren verhalten sich gegen die Verbindung wie gegen die andern Fett- und Talg-Arten.

Chevreul's Analyse giebt für 100 Theile Wallrathfett:

Kohlenstoff	81,6
Wasserstoff	12,8
Sauerstoff	5,6

Nach der für diesen Körper von *Dumas* angenommenen Formel enthält derselbe 2 At. Margarinsäure, 1 At. Oelsäure und drei Atome Cetyloxid $3(C_{32}H_{66}O)$. Um in seiner Zusammensetzung den Salzen der Margarinsäure und Oelsäure analog zu seyn, fehlen dem Wallrathfett die Elemente von 1 At. Wasser. Beide Säuren zusammen neutralisiren 4 At. Basis und es sind nur 3 At. Cetyloxid vorhanden. Da man nun überdiess nicht weiß, ob die als Margarinsäure und Oelsäure in dem Wallrathfett angenommenen fetten Säuren wirklich das sind, wofür man sie hält, was der Schmelzpunkt nicht entscheiden kann, so bleibt die Constitution des Wallrathfettes zweifelhaft.

Wallrath.

Sperma Ceti, Cetaceum. — Findet sich in besondern Höhlen im Kopfe des *Physeter macrocephalus*, -*Tursio*, -*microps*, -*Orthodon* und *Delphinus edentulus* aufgelöst in Wallrathöl, scheidet sich von dem letztern nach dem Tode des Thiers beim Erkalten kristallinisch aus und wird durch Behandlung mit Kalilauge davon befreit. Der Wallrath besitzt 0,940 spec. Gewicht, schmilzt bei 44—45°, ist geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben; er besteht größtentheils aus Wallrathfett, durchdrungen von einem durch kalten Weingeist entziehbaren, farblosen oder gelblich gefärbten Oel. Seine Eigenschaften sind im Uebrigen die des Wallrathfettes.

Cholesterolin (Gallenfett). Das Cholesterolin findet sich im thierischen Körper im Blute, im Gehirn, und namentlich in der Galle, aus welcher es sich in gewissen Krankheitszuständen in der Gallenblase häufig in steinartigen Concretionen abscheidet; die Gallensteine unterscheiden sich von den Blasensteinen durch ihre kristallinische Beschaffenheit, leichte Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Aether und Alkohol. Aus trockenem Blutserum und dem Eigelb der Hühnereier läßt es sich durch Aether ausziehen. Am reinsten gewinnt man es aus den Gallensteinen, die man feingepulvert in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten der Flüssigkeit schießt das Cholesterolin in durchscheinenden Blättern an, die man durch wiederholte Kristallisation reinigt. Durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge kann man den Kristallen beigemischte fette Säuren leicht entziehen.

Das Cholesterolin stellt große weißse perlmutterglänzende, geschmack- und geruchlose Blätter dar, welche leichter als Wasser sind und bei 137° zu einem farblosen Liquidum schmelzen, was zu einer blätterigen kristallinischen, leicht pulverisirbaren, beim Reiben stark elektrisch werdenden Masse erstarrt. Bei Abschluß der Luft der Destillation unterworfen, destillirt es unverändert über; durch den Einfluß einer raschen und schnellen Erhitzung wird der rückbleibende Theil in seinen Eigenschaften verändert (*Kühn*), seine Dämpfe sind entzündlich und brennen angezündet mit rufsender Flamme.

Ein Theil Cholesterolin löst sich in 9 Th. siedendem Alkohol von 0,84, in 5,54 Th. von 0,816 spec. Gewicht; in kaltem Alkohol ist es wenig lös-

Nach; die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Kristalle verlieren 5,1 bis 5,2 p. c. ihres Gewichts, ohne ihren Glanz zu verlieren; es löst sich in 12 Th. kaltem, in 22 Th. siedendem Aether. Es löst sich in Holzgeist, sehr schwierig in Terpentinöl. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet es eine Zersetzung, mit Salpetersäure gekocht liefert es *Cholsterinsäure*.

Ein Hauptcharakter des Cholsterins ist seine Unverseifbarkeit mit kaustischen Alkalien, und da es mit Alkalien keine Art von Verbindung eingeht, so ist die Frage, in welcher Form es im Serum des Blutes und in der Galle, in wässrigen Flüssigkeiten also, gelöst ist, von Interesse. Hierüber scheint eine Angabe von *Wagner* den Schlüssel zu geben, indem er gefunden hat, daß 4 Th. trockner Seife in Wasser gelöst, einen Theil Cholsterin vollständig aufnehmen. Die Zusammensetzung des Cholsterins ist folgende:

	<i>Chevreul.</i>		<i>Couerbe.</i>		<i>Marchand.</i>
Kohlenstoff	85,095	—	84,895	—	84,86 — 84,90
Wasserstoff	11,880	—	12,099	—	12,05 — 12,00
Sauerstoff	3,025	—	3,006	—	3,09 — 3,10

Aus diesen Verhältnissen lassen sich für das Cholsterin zwei Formeln entwickeln, über deren Richtigkeit eine Bestimmung seines Atomgewichts allein Aufschluß geben kann, die eine ist $C_{38}H_{66}O$, die andere $C_{36}H_{64}O$. Die erstere setzt einen schwachen Verlust, die andere, wie bei andern sehr kohlereichen Substanzen, einen kleinen Ueberschuss in dem Kohlenstoffgehalte voraus.

Cholsterinsäure. Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsterin; entdeckt von *Pelletier* und *Caventou*. Zur Darstellung dieser Säure wird Cholsterin mit mäßig concentrirter Salpetersäure so lange gekocht, als sich noch eine Einwirkung zeigt. Die heiß abgeessene saure Flüssigkeit setzt beim Erkalten und beim Verdünnen mit Wasser Kristalle ab, die man durch wiederholte Auflösung und Kristallisation aus Alkohol reinigt. Die Cholsterinsäure stellt schwach gelblichgefärbte Nadeln dar, welche leichter als Wasser und geschmacklos sind, Lackmus röthen und bei 58° schmelzen; sie wird beim Erhitzen zersetzt, ist in Wasser wenig, leicht in Aether, flüchtigen und fetten Oelen und in Alkohol löslich; sie bildet mit Basen rothgefärbte, mit den Alkalien lösliche, mit den andern Basen unlösliche oder schwerlösliche Salze. Sie gab in der Analyse 51,942 Kohlenstoff, 7,137 Wasserstoff, 8,505 Stickstoff, 32,416 Sauerstoff (*Pelletier & Caventou*), enthält hiernach die Elemente von Salpetersäure.

Ambrein. Hauptbestandtheil der Ambra. Zu seiner Darstellung verfährt man mit der Ambra genau wie bei der Darstellung des Cholsterins aus Gallensteinen. Das Ambrein ist weiß, perlmutterglänzend, geruchlos im reinen Zustande, schmelzbar bei 30° (*Pelletier & Caventou*), bei $37,5^{\circ}$ (*John*); es wird durch trockne Destillation theilweise zerlegt; gleich löslich in kaltem und warmem Alkohol und durch Verdunsten daraus kristallisirbar, löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Unverseifbar durch kaustische Alkalien. *Pelletier* erhielt durch die Analyse 83,37 Kohlenstoff, 13,62 Wasserstoff und 3,31 Sauerstoff.

Ambreinsäure, entdeckt von *Pelletier & Caventou* durch Behandlung des Ambreins mit Salpetersäure. Wenn man keine Entwicklung von salpetriger Säure beim Sieden des Ambreins mit Salpetersäure mehr wahrnimmt, wird die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen, mit Wasser und kohlensaurem Bleioxid gekocht, das gebildete salpetersaure Bleioxid durch Waschen entfernt, und der Rückstand mit siedendem Alkohol behandelt, welcher Ambreinsäure auflöst und beim Erkalten und Verdunsten in kleinen gelblichen Tafeln absetzt. Die Ambreinsäure ist geschmacklos, von schwachem Geruch, sehr schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether; sie röthet Lackmus, schmilzt bei 100° und bildet mit Alkalien leichtlösliche, mit den andern Basen

schwerlösliche oder unlösliche Salze von gelber Farbe. Die Zusammensetzung der Ambreinsäure ist nach *Pelletier* folgende: 54,93 Kohlenstoff, 7,01 Wasserstoff, 4,71 Stickstoff, 33,75 Sauerstoff; ihr Atomgewicht 1807,02.

Castorin. Bestandtheil des Biebergeils (*Castoreums*). Eine heisse gesättigte Auflösung von Biebergeil in 6 Th. Alkohol setzt beim Erkalten gewöhnliches Fett ab, davon getrennt liefert die filtrirte Flüssigkeit beim langsamen Verdunsten Kristalle von *Castorin*. Das durch mehrmaliges Umkristallisiren gereinigte *Castorin* stellt feine viersseitige durchsichtige Nadeln dar von schwachem Biebergeilgeruch und Geschmack, es schmilzt in kochendem Wasser und erstarrt nach dem Erkalten zu einer harten durchsichtigen Masse, welche fest und pulverisirbar ist; es scheint sich mit siedenden Wasserdämpfen zu verflüchtigen, ist schwerlöslich in Alkohol, die gesättigte Lösung geseht beim Erkalten, leichtlöslich in Aether, nur in der Hitze in flüchtigen Oelen; es löst sich in kochender verdünnter Schwefelsäure und kristallisirt daraus beim Erkalten, es löst sich in concentrirter Essigsäure und in kautischen Alkalien ohne Veränderung. Mit Salpetersäure soll nach *Brandes* eine der Ambreinsäure ähnliche Säure daraus entstehen.

Wachs (*Cera*).

Wachs, oder dem Wachse sehr ähnliche Materien, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich im Blütenstaube; es dient den Bienen zum Bau ihrer Zellen. Ob es von denselben aus Nahrungsmitteln wie Zucker unter gewissen Umständen erzeugt wird, ist nicht hinreichend ermittelt.

§. 197. Durch Umschmelzen der Bienenzellen mit Wasser erhält man Wachs von gelber Farbe (*Cera citrina*) und eigenthümlichem Geruch; es ist hart, in gelinder Wärme knetbar, schwach klebend, kaum fettig, von könig splittrigem Bruch, leichter als kaltes, schwerer als heisses Wasser, leitet nicht die E. E., schmilzt bei 62—63° C. (50° R.). In dünnen Bändern der Luft und dem Lichte ausgesetzt verliert es von seinem Geruche und wird weiß, an den Kanten durchscheinend; sein Schmelzpunkt erhöht sich auf 70° C. (56° R.) und es erstarrt geschmolzen bei 65° C. (52° R.).

Ueber die Zusammensetzung des Wachses sind von *Gay-Lussac* und *Thenard*, *Chevreul*, *Boudet* und *Boissenot*, *Saussure*, *Ettling* und *Hefs* Untersuchungen angestellt worden. Behandelt man gelbes Wachs mit Aether, so nimmt dieser die Farbe auf, es vertheilt sich zu feinen weissen zarten kristallinischen Schuppen, die bei 64 bis 65° schmelzen und 80,79—80,84 Kohlenstoff, 13,21—13,22 Wasserstoff und 6,—5,94 Sauerstoff enthalten. (*Hefs*.)

Das Bienenwachs ist ein Gemenge von zwei Substanzen, verschieden von einander durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol. Das in Alkohol leicht lösliche hat den Namen *Cerin*, das schwerlösliche den Namen *Myricin* erhalten.

Myricin. Behandelt man Bienenwachs mit kochendem Alkohol, so löst sich das *Cerin* auf und es bleibt ein Rückstand von *Myricin*, welches bei 65° schmilzt, sich in 200 Th. kochendem Alkohol, in 99 Th. kaltem Aether löst (*Boudet & Boissenot*, *Buchholz & Brandes*) und bei der trocknen Destillation zum großen Theil unverändert überdestillirt; es wird durch kochendes Kali nicht verseift und zeigt nach der Behandlung mit kochender Kalilauge denselben Schmelzpunkt und die nemliche Löslichkeit wie zuvor (*Boudet & Boissenot*, *Ettling*). Aus der heiss gesättigten Lösung in Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in einzelnen Flocken ab.

Cerin. Die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn gebleichtes Bienenwachs mit kochendem Alkohol behandelt wird, gesteht nach dem Erkalten zu einer aus feinen Nadeln bestehenden gallertartigen Masse. Die von dem Alkohol getrennte Substanz ist *Cerin*; es löst sich in 16 Th. kochendem Alkohol, schmilzt bei 62° (*Boudet & Boissenot*) und giebt mit kautschischem Kali gekocht einen trüben Seifenleim. Dampf man die alkalische Seife zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so läßt dieser eine feste Alkali-freie wachsähnliche Substanz zurück, welche sich in Alkohol löst und daraus in Flocken krystallisirt; diese Substanz ist *Cerain*, es schmilzt bei 70° (*Boudet & Boissenot*), nach *Ettling* wird es noch nicht in siedender Kalilauge flüssig.

Die bis jetzt über das Bienenwachs angestellten vollständigsten Untersuchungen sind von *Boudet & Boissenot* und *Ettling*; *Hefs* und Andere beschäftigten sich nur beiläufig damit, und die von ihnen geäußerten Meinungen über die Natur des Wachses stützen sich auf einige in der Analyse erhaltenen Zahlenresultate, welche, wie sich von selbst versteht, über das ungleiche Verhalten zum Alkohol und zum Kali keinen Aufschluß zu geben fähig sind.

Das Wachs in den Bienenzellen ist weiß, nicht gelb, und in dem Blütenstaube der Pflanzen in dem Zustande einer größeren Vertheilung der Luft preisgegeben, als dieß auf dem mechanischen Wege des Bänderns beim Bleichen geschehen kann. Wenn es also fähig ist Sauerstoff an der Luft aufzunehmen, so kann man annehmen, daß es, von den Bienen gesammelt, damit gesättigt ist. Aus dem Umstand nemlich, daß Aether aus dem gelben Wachs eine Substanz auszieht, welche identisch in ihrer Zusammensetzung mit dem Rückstande ist, schließt *Hefs*, daß es kein Gemenge von zwei in ihren Eigenschaften verschiedenen Materien, sondern eine einfache Substanz sey, welche keine Margarinsäure enthalte; allein wenn das Wachs Margarinsäure in Verbindung mit *Cerain* enthält, so ist es schwer, sich eine Vorstellung zu machen, wie man durch Behandlung mit Aether die Abwesenheit der Margarinsäure beweisen kann.

Es ist als völlig entschieden zu betrachten, daß das gewöhnliche Bienenwachs ein Gemenge in sehr ungleichen Verhältnissen von zwei Substanzen ist, von denen sich die eine leicht, die andere sehr schwer in Alkohol löst, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß es Wachs giebt, welches nur den einen oder den andern dieser beiden Körper enthält.

Eine Sorte Wachs, welche *Bostock* untersuchte, löste sich vollständig in weniger als 20 Th. Weingeist; nach *Boullay* ist es in 20,6 Th. und nach *Chevreul* erst in 50 Th. siedendem Weingeist von 0,816 spec. Gewicht löslich.

Nach *Buchholz* und *Brandes* enthält das gelbe Wachs $\frac{1}{10}$ in Alkohol lösliche Theile (*Cerin*), nach *Boudet* und *Boissenot* 70 Th. *Cerin*, und das von *Hefs* untersuchte hinterließ $\frac{1}{10}$ in Alkohol unlösliche Materie (*Myricin*). Während *Hefs* aus dem Rückstande des mit Aether behandelten Wachses 80,79 — 80,84 p. c. Kohlenstoff durch die Analyse bekam, erhielt er aus dem von ihm dargestellten *Myricin* in 3 Analysen 81,38 bis 81,52 p. c. Kohlenstoff. Der Alkohol hatte hiernach eine Materie ausgezogen, welche mehr Sauerstoff enthielt als der unlösliche Rückstand, eine Substanz, die der Aether zurückerhielt. *Ettling* erhielt in der That durch die Analyse des *Cerins* (des in Alkohol löslichen Bestandtheils) 78,8642 Kohlenstoff, 13,4887 Wasserstoff und 7,6470 Sauerstoff, und durch die Analyse des *Myricins* 81,1517 — 80,0136 Kohlenstoff, 13,7505 — 13,8485 Wasserstoff und 5,0978 — 6,1379 Sauerstoff.

Chevreul behandelte Bienenwachs, welches bei 64° zu gestehen anfang und bei 62,75° fest wurde, mit Kalilauge und erhielt 34,6 p. c. eines Säuregemenges, welches aus Margarinsäure und Oelsäure zu bestehen schien, und 56,7 p. c. einer nicht sauren unverseiften Substanz, welche bei 74,75° fest wurde, beide zusammen geben 101,3 feste Substanz, und diese Gewichtszunahme beweist offenbar, daß hier eine wirkliche Verseifung stattgefunden hat.

Das aus Cerin durch Verseifung mit Kali erhaltene Cerain gab in der Analyse 80,4387 Kohlenstoff, 13,7485 Wasserstoff und 5,8121 Sauerstoff, es hat also die nemliche Zusammensetzung wie das Myricin. (Ettling.)

Das Wachs der Kohlblätter gesteht bei 75°, mit Alkalien behandelt wird es nicht verseift (*Chevreul*), es verhält sich mithin genau wie der Rückstand des verseiften Bienenwachses und wie das Myricin. Das Wachs der *Myrica cerifera* schmilzt bei 49° und giebt bei seiner Verseifung Talgsäure, Margarinsäure und Oelsäure neben Glyceryloxydhydrat. Alle übrigen Arten von den Substanzen, die man mit Wachs bezeichnet, lassen sich zwischen beiden zuletzt genannten classificiren, es sind Gemenge in den mannigfaltigsten Verhältnissen von unverseifbaren mit verseifbaren Materien.

Alle Arten von Wachs sind in flüchtigen und fetten Oelen löslich; in fetten Oelen gelöst giebt das Bienenwachs salbenartige Massen, *Cerate*.

Destillationsprodukte des Bienenwachses.

Bei der Destillation des gebleichten Bienenwachses erhält man als erstes übergehendes Produkt eine weiße feste harte Masse, die sog. Wachsbutter, später geht ein flüssiges mit Kristallblättchen gemengtes Oel über, während im Rückstande eine schwarze elastische, etwas lederartige, in Alkalien unlösliche Masse bleibt, die bei fortgesetzter Erhitzung flüchtiges Oel liefert und Kohle hinterläßt.

Die Wachsbutter giebt mit verdünnter Kalilösung erwärmt einen bräunlichen Seifenleim, auf dessen Oberfläche sich in der Wärme eine klare ölartige Flüssigkeit sammelt, die beim Erkalten zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt.

Das Alkali nimmt hierbei aus der Wachsbutter eine fette Säure auf, welche, mit Salzsäure abgeschieden, nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol warzenförmige weiße, fettig anzufühlende Kristalle von geringem Glanze darstellt, die bei 54° schmelzen und bei 52,2° erstarren. Die Zusammensetzung dieser Säure ist unbekannt.

Die auf der aus Wachsbutter erhaltenen Seife schwimmende unverseifbare Substanz kristallisirt aus heiß gesättigtem Alkohol in blendend weißen Spieschen und Blättchen, welche getrocknet atlasglänzend sind und bei 52° zu einem durchsichtigen Oele schmelzen, welches bei 43° zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Seiner Zusammensetzung und allen seinen Eigenschaften nach ist dieser Körper identisch mit Paraffin.

Wird die Wachsbutter wiederholten Destillationen unterworfen, so verliert sie immer mehr ihre feste Beschaffenheit und liefert als letztes Produkt ein gelbliches dünnflüssiges Oel, welches eine fette Säure, Paraffin und einen gelblichen Farbstoff enthält, von welchem es leicht durch Rectifikation über etwas Kalihydrat gereinigt werden kann; es siedet in diesem Zustande bei 137°, besitzt ein spec. Gewicht von 0,7502 und die nemliche Zusammensetzung wie das ölbildende Gas. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich carminroth, beim Erwärmen schwarz, mit Chlorwasserstoffsäure scheint es eine Verbindung einzugehen.

Bei der Destillation des Wachses bemerkt man unter den Produkten kohlenstoffsaures Gas, aber weder Akrolein noch Fettsäure. (Ettling.)

Das Bienenwachs wird zuweilen verfälscht, z. B. mit Harz, Erbsenmehl, Schwefelpulver u. s. w. Mit wässrigem Weingeist läßt sich das Harz ausziehen, die beigemengten Substanzen scheiden sich beim Schmelzen ab. Eine Verfälschung mit Talg läßt sich an der weicheren Consistenz, der leichteren Schmelzbarkeit und an dem Fettsäuregehalt des Destillates leicht erkennen. — In der Pharmacie wird es zu Salben, Pflaster, Wachsschwamm, Wachspapier u. s. w. verwendet.

Wachsähnliche Substanzen aus dem Pflanzenreich sind ferner:

Das sogenannte *Japanische Wachs* oder *Baumwachs*, aus den Früchten von *Rhus succedanea* L. erhalten, kommt seit Kurzem aus Ostindien.

Fälschlich glaubte man auch, es käme aus Amerika und nannte es *amerikanisches Wachs*. — Eine dem weissen Wachs sehr ähnliche Masse; hat eine bläsgelblichweisse Farbe, ist durchscheinend, überzieht sich mit der Zeit mit einem weislichen Hauch. Seine Consistenz ist fast wie die des weissen Wachses, jedoch ist es etwas brüchiger und weicher, fühlt sich auch mehr fett an als Wachs, riecht und schmeckt etwas rancid; spec. Gewicht 0,97; beim Kauen zertheilt es sich zu einem körnigen Pulver; schmilzt bei 40° R. und erstarrt bei 34°. Löst sich leichter und vollständig in Alkohol, eben so in Aether. Mit Alkalien saponificirt es sich leicht und wird grösstentheils in Margarinsäure, oder eine ähnliche Säure, verwandelt. Besteht nach *Oppermann* aus 72,8788 Kohlenstoff, 12,0297 Wasserstoff und 15,0915 Sauerstoff. — Man kann diese Wachsart wie Bienenwachs zum Theil zu Salben und Pflaster benutzen; wegen der meistens ranciden Beschaffenheit taugt es aber, ohne vorherige Reinigung, nicht zu feinen Salben. Als Brennmaterial ersetzt es das Wachs nicht, denn es brennt noch schlechter als Talg, wahrscheinlich wegen seinem bedeutenden Gehalt an Sauerstoff. (Vergl. auch *Magaz. für Pharmac. Bd. 35. S. 57.*)

Wachs des nordamerikanischen Wachsbaums (Myrica cerifera u. a.). Wird erhalten durch Auskochen der reifen Früchte mit Wasser. Das Wachs schwimmt oben auf und wird durch Umschmelzen gereinigt. — Grünliches, durchscheinendes Wachs, kann durch's Sonnenlicht ganz gebleicht werden; fest und brüchig in der Kälte, so dafs es sich pulvern läfst; spec. Gewicht = 1; schmilzt bei 34° R.; besteht nach *John* aus 6,6 Cerin und 1 Myricin. Nach *Chevreur* besteht es aus Talg und grünem Harz, und bildet bei der Saponification Talg-, Margarin- und Oelsäure, so wie Oelsüfs. (Vergl. auch *Magaz. für Pharm. Bd. 8. S. 83.*) — Kann wie das vorhergehende benutzt werden.

Die Wachsorten aus andern Pflanzen, z. B. aus *Croton sebiferum*, *Celastrus ceriferus*, *Pé-lá* (*Magaz. für Pharm. Bd. 11. S. 129.*), und *Palmenwachs*, aus *Ceroxyton Andicola* (*Magaz. f. Pharmac. Bd. 23. S. 194.*), sind nicht bei uns in Apotheken gebräuchlich. Die Milch des *Kuhbaums* enthält, nach *Marchand*, kein Wachs, sondern zwei Harze, von einer dem Camphoröl ähnlichen oder gleichen Zusammensetzung und einen kautschuckähnlichen Stoff, von der Formel $C_{20}H_{66}O_5$. Manche haben zum Theil mehr harzartige Beschaffenheit. — Dahin gehört auch

das *Stopfwachs*, *Bienenharz (Propolis)*. Dieses ist die Substanz, womit die Bienen die Risse der Körbe überziehen, um das Licht, Luft u. s. w. abzuhalten. Eine braungelbe, zähe, klebrige Substanz, die nach *Storax* riecht. Besteht nach *Vauquelin* aus 3 Theilen Harz und 1 Theil Wachs und Unreinigkeiten. — Wurde ehemals zu Pflaster und Salben gebraucht.

Cerosin. Formel: $C_{48}H_{100}O_2 = C_{48}H_{96}H_4O_2$ (*Dumas*). — Auf der Oberfläche des violetten und anderer Zuckerrohrarten scheidet sich eine weisse oder graugrüne wachsartige Materie ab, die entweder durch Abschaben oder beim Erhitzen des Saftes zum Sieden, wo sie sich mit dem Schaum oben abscheidet, gesammelt werden kann. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Das Cerosin bildet feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche Papier nicht bes Flecken, zwischen den Fingern nicht weich werden und sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt bei 82° C., wird bei 80° wieder fest, von 0,961 spec. Gewicht bei 10°, geruchlos, erleidet durch Kochen mit Kali keine Veränderung und verändert sich nicht an der Luft. Es ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, völlig löslich in kochendem, damit beim Erkalten eine opodeldockähnliche Masse bildend. Unlöslich in kaltem und schwerlöslich in heifsem Aether. (*Avequin.*)

Cerainsäure. Die bei Behandlung der Weizenstärke mit Salpetersäure bei der Darstellung der Oxalsäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ausscheidende wachsartige Substanz ist von *Hefs* mit dem Namen *Cerain-*

säure belegt worden; er fand, daß sie sich leicht mit Alkalien zu einer Seife verbindet, die durch Säuren zersetzt wird; sie ist löslich in Alkohol und Aether. Nach einer Analyse enthält diese Substanz 73,37 Kohlenstoff, 12,14 Wasserstoff und 14,49 Sauerstoff.

A n h a n g.

Nicht oder wenig untersuchte organische Säuren.

Chelidonsäure, Schöllsäure. Von Probst in dem Kraut und der Wurzel von *Chelidonium majus* entdeckt. — Zu ihrer Darstellung zieht man die frisch getrocknete Pflanze mit natronhaltigem Wasser aus, übersättigt das klare Filtrat, oder auch den geklärten ausgepressten Saft mit Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Bleioxid. Der mit etwas verdünnter Salpetersäure gewaschene Niederschlag wird mit Schwefelnatrium zersetzt, mit dem Schwefelblei und Thierkohle aufgekocht, das überschüssige Schwefelnatrium durch eine Säure zerlegt und das verdampfte Filtrat kalt mit Schwefelsäure gefällt. Durch wiederholtes Umkristallisiren erhält man die Säure rein. — Sie bildet kleine, farblose, stark saure, geruchlose, an der Luft verwirrende, nicht flüchtige Kristalle. Löst sich in 166 Th. Wasser bei 8°, in 709 Th. 75procentigem Alkohol bei 22° und in 26 Th. kochendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch überschüssiges Kalkwasser in der Hitze, ferner durch Blei-, Quecksilber- und Silbersalze weiß gefällt.

Die chelidonsauren Alkalien sind leicht löslich, kristallisirbar; chelidonsaurer Baryt, Kalk und Strontian sind schwer löslich, chelidonsaure Bittererde ist in 79 Th., -Zinkoxid in 146 Th. Wasser löslich; das bei 100° getrocknete Silbersalz enthält 56,5 p. c. Silberoxid. (Probst.)

Die Säure enthält nach einer damit angestellten Analyse, die indessen wiederholt werden muß, 38,17 Kohlenstoff, 2,22 Wasserstoff und 59,61 Sauerstoff, was nahezu der Formel $C_7 H_4 O_6$ entspräche. Jedenfalls besitzt diese Säure eine Zusammensetzung, welche der in derselben Pflanzenfamilie vorkommenden Meconsäure verwandt ist. — Das Silbersalz gab als Atomgewicht der Säure die Zahlen 1068,.. und 1059.

Caincasäure (Acidum caincicum). Synon.: *Caincabitter (Caincanium).* Formel: $C_8 H_{14} O_6$ (?) (J. L.). — Von François, Pelletier und Caventou entdeckt. — Findet sich in der Caincawurzel (von *Chiococca racemosa* L., *Ch. densifolia* und *Ch. anguifuga* Mart.). Man erhält sie, indem man den alkoholischen Auszug der Wurzel verdampft, den Rückstand mit Wasser in der Siedhitze behandelt und die Flüssigkeit mit soviel Kalkmilch versetzt, bis sie nicht mehr bitter schmeckt. Das niedergefallene basische Kalksalz zerlegt man durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kleesäure; aus dem Filtrat setzen sich Kristalle von Caincasäure ab. Oder man fällt die concentrirte wässerige Abkochung der Wurzel mit Bleiessig, behandelt den gewaschenen Niederschlag kochend mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und verdampft.

Die Caincasäure kristallisirt in kleinen weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln, ist geruchlos, anfangs fast geschmacklos, später sehr unangenehm bitter und scharf. Sie ist luftbeständig, sublimirt beim Erhitzen theilweise, mit Rücklassung von Kohle. Sie löst sich in 600 Th. Wasser und in ebensoviel Aether, leichter in Alkohol; die Auflösungen röthen Lackmus. Salzsäure oder Salpetersäure lösen sie leicht und verwandeln sie schon in der Kälte in eine Gallerte, welche beim Verdünnen mit Wasser weisse Flocken fallen läßt, die nach dem Auswaschen geschmacklos und in Wasser unlöslich sind. Von Schwefelsäure wird sie zersetzt; in Essigsäure ist sie ohne Veränderung löslich. Das Caincasäurehydrat enthält 9 p. c. Wasser, welches in ihren Salzen durch die Base ersetzt wird. Die caincasauren Alkalien sind unkristallisirbar, leichtlöslich in Wasser und Weingeist und schmecken bitter. Säuren schlagen aus ihren Auflösungen die Säure nieder.

Kramersäure (*Acidum Cramericum*). Zuerst von *Peschier* beschrieben. Sie findet sich in dem käuflichen amerikanischen *Ratanhiaextract*. Aus mehreren im Handel vorkommenden Arten der *Ratanhiawurzel* (*Krameria triandra*) konnte die Säure nicht erhalten werden. Aus dem in Wasser gelösten *Extract* oder aus der Abkochung von einer diese Säure enthaltenden Wurzel wird durch Leim und Eisenvitriol der Gerbestoff, der Farbstoff und die Gallussäure niedergeschlagen. Das überschüssige Eisen wird durch Kalkerde gefällt. Die Flüssigkeit enthält nun kramersaure Kalkerde, die man durch kohlen-saures Kali zersetzt. Eine andere Bereitungsart besteht darin, daß man die vom Gerbestoff befreite kochende Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt sättigt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht und noch heiß filtrirt. Beim Erkalten kristallisirt kramersaure Baryterde. Das auf die beschriebene Weise dargestellte Baryt- oder Kalisalz wird mit essigsauerm Bleioxid gefällt und aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff die Kramersäure geschieden. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ab, woraus beim Stehen allmählig die Säure in kleinen luftbeständigen Kristallen anschießt. Sie hat einen sauren zusammenziehenden Geschmack und ist nicht flüchtig. Die Säure ist bemerkenswerth durch ihr Verhalten zu Baryt.

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz kristallisiren, das Barytsalz bildet sehr kleine biegsame Kristalle, in Alkohol ist es unlöslich und nur von 600 Th. kochendem Wasser wird es gelöst. Weder durch Schwefelsäure noch durch schwefelsaure Salze, wohl aber durch kohlen-saure wird diese Lösung gefällt. Die Säure hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, der schwefelsauren Baryterde den Baryt zu entziehen. Das basische Barytsalz ist in 450 Theilen Wasser löslich.

Kaffeesäure und **Kaffeegerbsäure**; von *Runge* entdeckt, nachher von *Pfaff* untersucht. Sie werden erhalten, wenn man das Kaffeedecoct mit essigsauerm Blei versetzt, wodurch kaffeesaures und kaffeegerbsaures Blei gefällt wird. Man scheidet durch Schwefelwasserstoff das Blei ab, verdampft die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz und vermischt sie mit einer gleichen Menge Alkohol, wodurch *Kaffeesäure* als weißes Pulver abgetrennt wird, während die *Kaffeegerbsäure* darin gelöst bleibt. Durch Lösen in Wasser läßt sich die *Kaffeesäure* von den damit gemengten unlöslichen Salzen trennen. Ihre Verbindungen mit den Alkalien kristallisiren nicht und sind von rein brauner Farbe. Baryt und Kalk geben damit gelbe, in Salpetersäure lösliche Niederschläge. Ihre bemerkenswerthe Eigenschaft ist, daß sie bei ihrer Zersetzung in der Hitze den dem gebrannten Kaffee eignen aromatischen Geruch verbreitet.

Die *Kaffeegerbsäure* ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Sie gehört zu den Gerbsäuren, welche Eisensalze grün fällen. Kupferoxidsalze werden dadurch pistaziengrün gefällt; dieser Niederschlag löst sich in Ammoniak. Mit den Erden giebt sie gelbgefärbte, in Wasser unlösliche Verbindungen. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt.

Boletsäure (*Acidum boleticum*). — Von *Braconnot* im *Boletus pseudoignarius* entdeckt. Behandelt man den verdampften Saft des Schwamms mit Alkohol, so hinterbleibt ein weißer Rückstand, der nach dem Auflösen in Wasser, Fällen mit salpetersauerm Bleioxid und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, die Boletsäure liefert. — Kristallisirt in farblosen, vierseitigen Nadeln, von saurem, dem Weinstein ähnlichen Geschmack, reagirt stark sauer und ist fast unzersetzt sublimirbar; löst sich in 180 Th. Wasser von 20°, in 45 Th. Alkohol. Fällt Eisenoxid vollkommen aus seinen Auflösungen.

Schwammsäure (*Acidum fungicum*). — Kommt nach *Braconnot* in den meisten Schwämmen vor; im freien Zustande in *Peziza nigra*, an Kali gebunden in *Hydnum hybridum*, *Boletus juglandis*, *B. pseudoignarius*, *Merulius cantharellus* u. s. w.; wird auf ähnliche Art wie die Boletsäure dargestellt. Die Säure ist farblos, stark sauer, zerfließlich, nicht kristallisirbar.

Tanacetsäure. — Nach *Peschier* enthalten die Blüten von *Tanacetum vulgare* eine in Wasser lösliche, in Nadeln kristallisirende Säure, welche Baryt-, Kalk-, Blei-, Silber-, Zink- und Quecksilberoxidulsalze fällt.

Lactucasäure. Die von *Pfaff* im Saft von *Lactuca virosa* als eigenthümlich angenommene Säure ist, nach Versuchen von *Waltz*, Kleesäure.

Atropasäure. Von *Richter* in der *Atropa Belladonna* entdeckt, worin sie, mit *Atropin* verbunden, enthalten seyn soll. Er erhielt sie, indem er die bei seiner Bereitung des *Atropins* resultirende ammoniakalische Flüssigkeit durch Verdampfen und Zusatz von Kali von dem Ammoniak befreite, mit Thierkohle entfärbte und das atropasäure Kali, nach dem Verdampfen zur Trockne, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte, wo die *Atropasäure* kristallisirte. Sie war flüchtig. Ihre Eigenthümlichkeit ist noch nicht näher dargethan.

Cocogninsäure. — In den Saamen von *Daphne Gnidium*. Man erhält sie nach *Gübel* daraus, indem man das weingeistige Extract der Saamen mit Wasser behandelt und das Filtrat verdunstet. Sie kristallisirt in farblosen, vierseitigen, eigenthümlich säuerlich schmeckenden Prismen.

Solaninsäure, soll nach *Peschier* in allen Solanenarten vorkommen.

Coniinsäure im *Conium maculatum* L.; andere problematische Säuren sind noch:

Ahornsäure, in *Acer campestre* L., und *Maulbeerholzsäure*, *Chinonovasäure*, *Menispermisäure*, *Seidenwurmsäure* etc.

Anemonsäure, *Saponsäure* u. s. w. siehe bei *Anemonin*, *Saponin* u. s. w.

Aetherische Oele.

Durch Destillation einer großen Anzahl von Pflanzenstoffen mit Wasser erhält man die ätherischen Oele; es sind dies mehr oder weniger flüchtige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten, welche mehretheils den ganzen Geruch des Pflanzenstoffs besitzen, gewöhnlich farblos und zuweilen eigenthümlich gefärbt sind; sie sind leicht entzündlich, brennen mit stark leuchtender rufsender Flamme und erleiden durch die Einwirkung des Wassers und der Luft besondere Veränderungen.

Diesen Körpern ähnlich sind gewisse andere Verbindungen, die durch zerstörende Destillation von Pflanzen und Thiersubstanzen entweder für sich allein oder mit Zusatz von Kalk und starken Basen erzeugt werden; es sind dies die sogenannten brenzlichen oder empyreumatischen Oele, die man ihrer Beschaffenheit und Eigenschaften wegen zu dieser Klasse rechnet; die letzteren werden als Produkte der Zersetzung der Pflanzen- und Thierstoffe beschrieben werden.

Manche ätherische Oele finden sich fertig gebildet in Pflanzentheilen, wie in den Citronen- und Pomeranzenschalen, aus denen sie durch bloßes Auspressen schon erhalten werden können, andere fließen aus Bäumen in Verbindung mit Harzen, als sogenannte *Balsame* aus. Es ist von andern flüchtigen Oelen bewiesen worden, daß sie durch eine eigenthümliche Art von Umsetzung aus zwei oder mehreren nicht flüchtigen Materien erst beim Zusammenbringen der Pflanzenstoffe mit Wasser gebildet werden. Dahin gehören das ätherische Oel der bittern Mandeln und des Senfs und alle durch den Act der Gährung und Fäulniß erzeugte flüchtige und ölartige riechende Materien. (Siehe *Amygdalin*.) Vollkommen geruchlose Pflanzen, z. B. das Kraut von *Centaurium minus*, geben, mit Wasser der Gährung überlassen, bei der Destillation durchdringend riechende ätherische Oele (*Fuselöle*); das ätherische Oel der *Spiraea ulmaria* kann mit allen seinen Eigenschaften durch einen Oxidationsproceß aus *Salicin* künstlich gebildet werden, und durch Prozesse ähnlicher Art erhält man aus Stärke und Sägespänen, wenn sie mit Braunstein und Schwefelsäure der Destilla-