

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 öltrübe 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 kohlenensaures 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 kühlfest 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 fetter 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-

iosen 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 (*Elaeodinsäure*), 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