

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 großentheils 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 metamargarinsäuren 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 halbkugeligen 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, dafs 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 metamargarinsäuren 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
	7461,453	— 100,00

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
	7236,494	— 100,00

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
	7579,67	— 100,00

Die wasserhaltige Säure würde enthalten:

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

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

Nach *Fremy's* Beobachtung kann die Hydromargaritinsäure durch Destillation übergeführt werden in Metamargaritinsäure, 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,

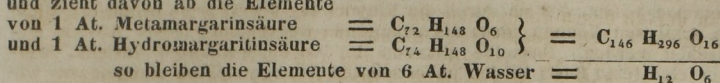
$$\begin{array}{r} C_{74}H_{152}O_{12} \\ \text{minus } C_2H_4O_6 \\ \hline \text{so bleiben } C_{72}H_{148}O_6 \end{array}$$

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

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

Wie früher schon angedeutet worden, ist die Analyse der kristallisirten Metamargaritinsäure 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.

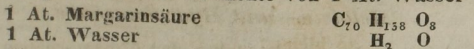
Nach *Varrentrapp* läßt sich Oelsäurehydrat mit Schwefelsäurehydrat nicht ohne Schwärzung und Zersetzung vermischen, und nach den Analysen *Miller's*, angestellt mit den Hydraten der von *Fremy* entdeckten und von ihm selbst dargestellten Säuren, weicht ihre Zusammensetzung von der von *Fremy* gefundenen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

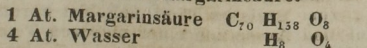
Die Hydromargaritinsäure schmilzt nach *Miller* bei 73°, wird aber erst bei 51° fest. Die Hydromargarinsäure schmilzt bei 70° und erstarrt bei 51°. Aus der ungewöhnlichen Differenz in dem Schmelz- und Erstarrungspunkt läßt sich vermuthen, dafs beide Säuren Gemenge von ungleicher Zusammensetzung enthalten. Die Metamargarinsäure schmilzt bei 51,5° 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	$C_{70} H_{140} O_9$
	<hr/>
minus 1 At. Wasser	$C_{140} H_{286} O_{21}$
	$H_2 O$
	<hr/>
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
	<hr/>	
	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	$H_6 O_3$
	<hr/>
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>

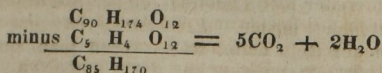
Nach diesem Atomgewicht wäre die Metoleinsäure eine zweibasische Säure, d. h. sie würde in ihren neutralen Salzen sich mit 2 At. Basis verbinden. Das Hydrat dieser Säure wäre demnach nach der Formel $C_{90}H_{174}O_{12}$, die wasserfreie nach der Formel $C_{90}H_{170}O_{10}$ zusammengesetzt. Diese Formeln 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
	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
	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
	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 Silberosalzes 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, daß 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 größeren 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, daß 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 Palmins 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 Palmins 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 Palmins und der Palminsäure durch die Einwirkung der schwefligen Säure ist höchst sonderbar und verdient eine genauere Untersuchung.