

Fett, Del und daraus erhaltene Verbindungen.

Früheste Kenntnisse
über die Fette.

Ueber die frühesten Wahrnehmungen des Fettes der Thiere und über seine Benutzung läßt sich nichts angeben; in sehr alter Zeit wußte man auch schon aus den Vegetabilien die fetten Oele zu ziehen. In den ältesten Schriften des alten Testaments wird des Oeles erwähnt. Die Angaben von Dioskorides und Plinius beweisen, daß den Griechen und Römern in dem 1. Jahrhundert nach Chr. außer dem Olivenöl noch mehrere andere fette Oele bekannt waren, das Ricinusöl, das Mandelöl, das Nußöl u. s. w. Zur Darstellung der Oele im Allgemeinen bediente man sich damals zweier Methoden: des Auspressens, und des Kochens mit Wasser, wo sich Oel oben abschied. — Der Butter erwähnen auf eine unzweifelhafte Weise zuerst Herodot und Hippokrates im 5. Jahrhundert vor Chr.; beide berichten, bei den Scythen werde die Pferdemicke stark geschüttelt oder in Bewegung gesetzt, und was sich oben abscheide, abgesondert; der letztere braucht für diese Substanz bereits die Benennung *βούτυρον* (Butter). Dioskorides giebt an, preiswürdige Butter werde aus der fettesten Milch z. B. aus der Schafmilch, bereitet, auch aus der Ziegenmilch, indem die Milch in einem Gefäße bewegt werde, bis sich das Fett sondere; die Butter könne man statt des Oeles zur Zubereitung von Gemüsen brauchen. Auch daß die Butter, wie anderes Fett, brennbar ist, war damals erkannt. Dioskorides spricht von dem Ruß der Butter, der erhalten werde durch Verbrennen derselben in einer Lampe, als von einem Arzneimittel.

Verseifung.

Die Operation, welche das meiste Licht auf die chemische Natur aller dieser Fette geworfen hat, ist die Verseifung, und diese war auch schon in alten Zeiten bekannt. Die Stellen der Uebersetzungen der Schriften der

den Testaments, welche das Wort Seife enthalten, beweisen zwar Nichts für eine so frühe Kenntniß derselben, denn nach der bestimmten Aussage Sprachkundiger bedeutet das, was die Uebersetzer durch Seife wiedergaben, eigentlich alkalische Lauge oder den seifenartigen Saft einer Pflanze. Selbst Dioskorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., scheint die Seife noch nicht gekannt zu haben. Doch spricht er von einem Präparate, dessen hier zu erwähnen ist; wo er von der Rebenasche handelt, sagt er, sie sei in Verbindung (eigentlich verschmiert) mit Fett oder Del gut zum äußerlichen Gebrauche für mehrere Gebrechen. Auch war er wohl damit bekannt, daß sich Natron mit Del verbinden läßt (vergl. Seite 26). Plinius kannte die Seife; unter mehreren erweichenden oder zertheilenden äußerlichen Heilmitteln nennt er auch *sebum caprinum cum calce*; er fährt weiter fort: *prodest et sapo; Galliarum hoc inventum rutilandis capillis. Fit ex sebo et cinere. Optimus sagino et caprino; duobus modis, spissus ac liquidus; uterque apud Germanos majore in usu viris quam feminis.* Seife aus Buchenasche und Ziegenfett war also damals bekannt, scheint aber hauptsächlich als haarverschönerndes Mittel angewandt worden zu sein. Die Unterscheidung von harter und weicher Seife deutet darauf hin, daß Natron- und Kaliseife damals schon bereitet wurden. — In der Schrift *de simplicibus medicaminibus*, welche man dem Galen (im 2. Jahrhundert nach Chr.) beilegt, wird angegeben, Seife mache man aus Rinder-, Ziegen- oder Hammelfett und Aschenlauge mit Kalk; die beste sei die deutsche, denn sie sei am reinsten und gewissermaßen am fettesten; dann folge die gallische; jede Seife wirke (als Heilmittel) erweichend, und könne auch allen Schmutz von dem Körper und von Kleidern hinwegbringen. — Daß die deutsche Seife hier als fettere (weichere) von der gallischen unterschieden wurde, hatte wohl darin seinen Grund, daß die erstere mit Alkali aus der Asche von Brennlandpflanzen (Kali), die letztere mit Alkali von Seepflanzen-Asche (Natron) bereitet wurde.

Den Alten war auch bekannt, daß die Fette mit dem Bleioxyd Pflaster Pflasterbildung.
 bilden. Dioskorides giebt an, Bleioxyd (*μολύβδαυα*) werde mit Del geschickt leberfarbig, und man mische es zu fetten Pflastern. Vollständiger berichtet Plinius: *Molybdaena cocta cum oleo, jecinoris colorem tenet.* — — *Usus in liparas, ad lenienda refrigerandaque hucera; emplastrisque, quae non alligantur.* — — *Compositio ejus est libris thuris, et cerae libra una, olei tribus heminis.* — Uebrigens sollen schon

Pflasterbildung. früher die Aegypter bleiweißhaltige Pflaster gekannt haben; berühmt war auch im Alterthume ein bleiweißhaltiges Pflaster, dessen Erfinder der pergamenische König Attalus (starb 133 vor Chr.) gewesen sein soll; die Entdeckung des Diachylonpflasters (aus Bleiglätte und Del) wird auch einem zu Rom gegen die Mitte des 1. Jahrhunderts nach Chr. lebenden Aegyptier Menekrates zugeschrieben.

Frühere Ansichten über die Constitution der Seife und des Fettes.

Die Ansicht, welche lange über die Seifenbildung herrschte, war die, daß es vereinige sich dabei das ganze Fett mit dem Alkali. Ueber die Constitution des ersteren waren die Meinungen getheilt; einige Chemiker schloß daraus, daß das Fett in längerer Berührung mit Metallen diese angreife auf einen Säuregehalt desselben; auch daraus, daß sich das Fett mit Alkali verbinde, zog man denselben Schluß. Dies behauptete z. B. Lavoisier in seinem Hippocrates chymicus (1666), aber es wurde bald widerprochen. Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) meinte z. B., Diejenigen haben Unrecht, welche behaupten, Del enthalte eine Säure weil es Kupfer angreife; mit demselben Rechte könne man sagen, Del enthalte ein Alkali, denn auch dieses greife Kupfer an. Stahl scheint mehr zu der Ansicht hinzuneigen, welche Becher in seiner Physica subterranea (1669) aufgestellt hatte, Del bestehe aus Luft, Wasser und Erde, was man durch die Erscheinungen bei der Destillation beweisen könne. Viele Chemiker des 17. und 18. Jahrhunderts sprechen noch von der Säure im Fette; zum Theil verstehen sie darunter die hypothetische elementare Säure, zum Theil schloß sie sich dabei darauf, daß man bei der Destillation des Fettes eine Säure erhalte. — Daß sich Fett nicht allein mit Alkalien, sondern auch mit Erden und metallischen Substanzen verbinden könne, suchte Berthollet in den Memoiren der Pariser Akademie für 1780 zu zeigen; durch Vermischung von gewöhnlicher Seife mit Auflösungen von Erd- oder Metallsalzen stellte er viele solcher Verbindungen dar.

Wahnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte.

Wenig wurde eine Erscheinung beachtet, und dann falsch erklärt, welche schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts beobachtet worden war, daß nämlich das aus einer Seife durch Säure abgeschiedene Fett andere Eigenschaften zeigt, als dasjenige, welches zu der Bereitung der Seife angewandt worden war. El. J. Geoffroy berichtete schon in den Memoiren der Pariser Akademie für 1741, daß, wenn man Seife durch Säure zersetzt,

das ausgeschiedene fette Del viel löslicher in Weingeist sei, als es sich vorher erwiesen habe. Die fetten Oele bestehen nach ihm aus einem eigentlich öligen und aus einem gummiartigen Bestandtheile; dieser verursache ihre Unauflöslichkeit in Weingeist, jener die in Wasser. Baumöl oder ein anderes fettes Del werde in Weingeist auflöslicher, wenn man es über Kalk destillire, welcher den gummiartigen Bestandtheil an sich ziehe. — Aehnlicher Ansicht war Macquer, welcher in den Memoiren derselben Akademie für 1745 eine Abhandlung über die Ursache der verschiedenen Auflöslichkeit der Oele in Weingeist veröffentlichte. Er glaubte, der Bestandtheil, welcher ein Del in Weingeist auflöslich mache, sei die Säure, und je mehr freie Säure ein Del enthalte, um so löslicher in Weingeist sei es. Die Säure im Del könne durch Destilliren zum Theil frei gemacht werden (und deshalb seien destillierte Fette löslicher in Weingeist), oder durch Kochen mit Alkali und nachherigen Zusatz einer anderen Säure (nur der Säuregehalt der Fette mache sie mit Alkalien verbindbar), oder durch Einwirkung einer Mineralsäure (wie denn Baumöl durch Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure in einen löslicheren Körper verwandelt werde). Später indeß wurden diese Wahrnehmungen weniger verfolgt; Macquer selbst meinte 1778 in seinem Dictionnaire de chimie (wo er als Bestandtheile der Oele Phlogiston, Säure, Wasser und Erde angiebt, und den größeren Säuregehalt der festen Fette als die Ursache ihrer festen Consistenz betrachtet), Del erleide durch die Verbindung mit den Alkalien wenige oder gar keine Veränderung, denn durch jede Säure könne man es wieder aus der Seife scheiden, und dann habe es beinahe ganz dieselben Eigenschaften, wie vor seinem Eintreten in die Verbindung.

So blieben die näheren Bestandtheile des Fettes unerforscht; auf die entfernteren schloß man aus den Zersetzungsproducten bei der trocknen Destillation oder bei der Verbrennung. So wollte Erell 1778 quantitativ bestimmen, aus wieviel Säure, Del und Kohle oder Erde verschiedene Fettarten zusammengesetzt seien; so behauptete Scheele in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777), die Oele seien aus Phlogiston, Kohlenensäure und Wasser (d. i. dem Grundstoff der Brennbarkeit und den Verbrennungsproducten) zusammengesetzt. — Daß Lavoisier das Olivenöl für einen Kohlenwasserstoff hielt, wurde schon Seite 254 mitgetheilt.

In dem Anfange dieses Jahrhunderts unterschied man die verschiedenen Arten von Fett nicht als verschiedene Verbindungen weniger näherer Bestand-

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgetriebene Fett anderer Eigenschaften hat, als das unverseifte.

Unterscheidung der verschiedenen Fettarten.

Unterscheidung der
verschiedenen Fett-
arten.

theile, sondern als einfachere organische Verbindungen, die unter einander ebenso verschieden seien, wie es etwa die verschiedenen Arten von Zucker sind. Als Unterscheidungsgründe dienten die Herkunft und die Consistenz; man unterschied fette Oele, und zwar schmierig bleibende und trocknende, Pflanzenbutter, Wachs, Thran, Schmalz, Thierbutter, Talg. Auf eine eigenthümliche fette Materie in den Gallensteinen machte Gren 1788 aufmerksam. Fourcroy stellte später diese Substanz, den Wallrath und das in den Fettsäuren gebildete Fett*) zu einer besonderen Klasse zusammen, welche er Adipocire (Fettwachs; adeps, Fett, cera, Wachs) nannte (Chevreul zeigt nachher die Verschiedenheit dieser drei Körper, und benannte das Gallenstein als Cholesterin). Bucholz unterschied den Amberstoff (Amberfett, Ambrein) 1809 als eigenthümlich. John versuchte, die näheren Bestandtheile eines hierher gehörigen Körpers zu ermitteln, indem er 1812 das Wachs mittelst Weingeist in Cerin und Myricin zerlegte. — Es wurde stets noch angenommen, das verseifbare Fett verbinde sich unverändert mit den Alkalien zu Seifen, und mit Bleioxyd zu Bleipflaster; doch neigten einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts zu der Ansicht hin, bei dem Sieden des Fettes mit Bleioxyd nehme das erstere Sauerstoff aus dem letztern oder aus der Atmosphäre auf. Ohne Einfluß auf die Theorie der Verseifung blieb die von Scheele schon 1783 gemachte Entdeckung, daß bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Baumöl eine eigenthümliche süße Substanz abgeschieden wird, welche mit Salpetersäure behandelt Zuckersäure (Kleesäure) giebt. 1784 zeigte Scheele, daß diese Substanz auch in anderen Oelen selbst in dem Schweinesfett und in der Butter, enthalten sei, und daß man sie syrupförmig erhalten könne; von dem Zucker sei sie verschieden, da sie nicht krystallisirbar sei, nicht gähre, sich gegen eine Lösung von Kali in Weingeist anders verhalte, u. s. w. Scheele selbst erkannte nicht, wie wichtig die Entdeckung dieses Körpers für die Erklärung der Seifenbildung ist; er gab auch aus Oel, welches er aus Seife durch Vitriolsäure abgeschieden hatte, mittelst Bleioxyd den süßen Körper erhalten zu haben. Richtiger, aber auch

Entdeckung des
Glycerins.

*) In der Sammlung von Boyle's Werken findet sich ein an diesen gerichteter, von Oldenburg, dem ersten Secretair der royal society, geschriebener Brief, in welchem bereits des Adipocire's aus Leichen erwähnt wird; Howarth habe ein Stück von dem Fette vorgezeigt, welches sich in dem Grabe eines vor dreißig Jahren verstorbenen Mannes an der Stelle des Bauches desselben gefunden habe.

ohne Anwendung auf die Erkenntniß der Constitution der Fette, war eine andere Beobachtung Scheele's, daß nämlich solches Fett, welches aus Bleipflaster durch Vitriolsäure abgeschieden ist, mit dem Bleiorxyd so gleich, noch ehe die Mischung zum Kochen kommt, eine Verbindung eingeht; Scheele hebt hier auch hervor, daß er hierbei nur sehr wenig von der süßen Substanz erhalten habe. — Ebenso blieben die Wahrnehmungen Fremy's (1807) ohne Einfluß; auch dieser fand, daß die aus dem Bleipflaster durch Säuren geschiedene Materie sich durch größere Löslichkeit in Wäſſer und schnellere Verbindbarkeit mit Bleiorxydhydrat vom gewöhnlichen Fett unterscheide.

1811 begannen die Untersuchungen Chevreul's, welche über die Constitution der Fette und über die Seifenbildung das hellste Licht verbreiteten. Chevreul fand damals, daß bei der Einwirkung der stärkeren Salzbasen auf das Fett aus diesem besondere Säuren entstehen. 1813 zeigte er, daß die Schweinefettseife durch Alkali und zwei fette Substanzen von sauren Eigenschaften gebildet ist, durch ein festes Fett, welches er Margarine (nach dem perlmutterartigen Aussehen der Kaliverbindung; *μαργαρος*, die Perlmuschel), und durch ein flüssiges, welches er vorläufig *graisse fluide* nannte; er beobachtete noch, daß bei der Verseifung außer diesen zwei Substanzen Glycerin gebildet werde. 1814 fand er, daß die Verseifung ohne Mitwirkung des Sauerstoffs, ohne die Erzeugung von Kohlensäure oder Essigsäure vor sich geht, und daß Margarine, flüssiges Fett und Glycerin die wesentlichen Verseifungsproducte sind. Er wollte wissen, ob diese Körper schon fertig gebildet in dem unverseiften Fett enthalten sind, und versuchte deshalb, das letztere mittelst Alkohol zu analysiren. Es gelang ihm, es (das Schweinefett) auf diese Weise in zwei fette Substanzen zu zerlegen, die hauptsächlich dem Schmelzpunkt nach verschieden waren; er zeigte, daß die so erhaltenen fetten Substanzen nicht die Eigenschaften der durch Verseifung dargestellten Fette haben, sondern daß sie den natürlich vorkommenden Fetten ähnlich seien, und daß sie sich mit denselben Erscheinungen wie diese verseifen. Damals fand er auch für das Olivenöl, daß es zwei fette Substanzen enthalte; eine, welche leichter schmelzbar sei als die Margarine aus dem Schweineschmalz, und eine, welche große Uebereinstimmung mit dem flüssigen Fett aus dem Schweineschmalz zeige. 1815 untersuchte er genauer die Verbindungsverhältnisse der Margarine und des flüssigen Fettes,

Chevreul's
Untersuchungen
über die Fette.

Chevreul's
Untersuchungen
über die Fette.

und stellte mit beiden viele salzartige Verbindungen dar. 1816 war er in seinen Forschungen weit genug gekommen, um die Verseifung als auf der Verbindung von Alkali mit den sauren Substanzen im Fett und als auf der Ausscheidung von Glycerin beruhend zu erklären; jene saure Substanz bezeichnete er nun als *acide margarique* und *acide oleique*. Schon 1815 hatte er auch den Wallrath untersucht, und darin eine eigenthümliche feste Säure, *acide celique*, zu finden geglaubt; 1816 fing er an, viele Fettarten, das Menschen-, Rinder-, Tiger-, Hammel-, Panther-, Jaguar-, Gänsefett zu untersuchen, und er betrachtete ihre Consistenz als beruhend auf dem Verhältniß des darin enthaltenen festen und flüssigen Fettes*), welche beide Substanzen er jetzt Stearin (von *στéαρ*, Talg) und Elain (von *ἐλαιον*, Del) nannte; gleicher Ableitung sich bedienend, führte er für das Fett im Wallrath die Bezeichnung Cetin und andere Benennungen ein. 1815 zeigte er, daß die im Wallrath enthaltene, von ihm zuerst als eigenthümlich betrachtete, feste fette Säure mit der Margarinsäure übereinstimme. Er beschrieb auch damals das Aethyl, welchen Namen (aus den Anfangsbuchstaben von Aether und Alkohol gebildet) er dieser Substanz nach Untersuchung ihrer quantitativen Zusammensetzung beilegte, weil sie sich, ähnlich wie Aether und Alkohol, als aus ölbildendem Gas und Wasser zusammengesetzt betrachten lasse. Eine flüchtige fette Säure, die Delphinssäure, entdeckte er 1817 in dem Delphinthran; 1818 untersuchte er die Butter, und fand auch hier flüchtige Säuren; 1823 unterschied er von der Butterssäure genauer die begleitenden Säuren, Capron- und Caprinsäure, und entdeckte er die Hircinsäure. 1820 unterschied er die weniger schmelzbare Säure aus dem Fett, welche er bisher allgemein als Margarin oder Margarinssäure bezeichnet hatte, in zwei durch ihren Schmelzpunkt verschiedene Säuren, *acide margarique* und *acide margareux*, welche letztere er später *acide stéarique* nannte. 1821 begann er die Elementarconstitution der von ihm entdeckten Körper zu untersuchen; damals widerlegte er auch die Ansicht, daß bei der Behandlung von Fibrin und anderen anscheinend fettfreien thierischen Substanzen mit Alkohol zum Vorschein kommende Fett sei als ein Product anzusehen; 1823 widerlegte er auch, daß aus Muskelfleisch durch Salpetersäure Fett gebildet werde. — Die Resultate seiner Untersuchungen stül-

*) Gleichzeitig stellte Braconnot diese Betrachtung auf für die vegetabilische Fette, deren leichter schmelzbarer Bestandtheil durch diesen als *huile absolue* der festere als *sulf absolu* bezeichnet wurde.

Chèvreur zusammen in seinen *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale* (1823).

Daß sich die medicinische Seife in dem dreifachen Gewichte Weingeist löse, und die Auflösung bei niedriger Temperatur zu einer durchscheinenden Masse gesehe, zeigte Cl. J. Geoffroy in den Pariser Memoiren für 1741. — Bergman führte den Gebrauch des Seifenspiritus zur Untersuchung von Mineralwasser ein.

Daß die Dele Harz auflösen, wußten die Alten; Plinius spricht von der Bereitung von Heilmitteln durch Auflösen von Harz in Del, und sagt außerdem ganz bestimmt: *Resina omnis dissolvitur oleo.* — Die Auflöslichkeit des Schwefels in Delen soll schon den Arabern bekannt gewesen sein; bestimmt erwähnt Basilius Valentinus der Auflösung des Schwefels in Baumöl, Wachholderöl und Leinöl, und bezeichnete diese Lösung bereits als Schwefelbalsam.

Ueber die, erst in neuerer Zeit ausführlicher untersuchte, Einwirkung der salpetrigen Säure auf fette Dele liegen schon aus früheren Jahrhunderten Wahrnehmungen vor, welche später fast ganz wieder vergessen wurden. Boyle erwähnt schon in seiner *History of Fluidity and Firmness*, welche in seinen *Physiological Essays* (1661) enthalten ist, der verdickenden Kraft, welche rauchende Salpetersäure auf Baum- und Mandelöl ausübt. Et. J. Geoffroy veröffentlichte in den Memoiren der Pariser Akademie für 1719 eine Abhandlung über ein Mittel, die schädlichen Dämpfe aufzulösen, welche sich bei der Auflösung von Metallen entwickeln; das Mittel bestand darin, die Mischung von Metall und Säure mit einer Schicht Del zu überdecken, und Geoffroy hob hervor, daß, wenn man Baumöl anwendet und das Metall in Salpetersäure löse, das Del fest wie Talg werde; bei der Auflösung mittelst anderer Säuren zeige sich diese Erscheinung nicht, eben so wenig bei der Anwendung destillirter (ätherischer) Dele an der Stelle von fettem ausgepresstem Del, dergleichen das Baumöl sei; das feste Fett, welches sich auf diese Weise aus dem Del bilde, sei sehr sauer, allein man könne ihm durch Waschen mit Wasser die Säure entziehen, ohne daß sich die Consistenz ändere. G. J. Rouelle bemerkte bei seinen Untersuchungen über die Entzündung der Dele durch Säuren (1747), daß Baumöl mit rauchender Salpetersäure behandelt eine weiße Farbe annehme und consi-

Ueber einige Eigenschaften der Seife und des Deles.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Del.

Einwirkung der
salpetrigen Säure
auf fettes Öl.

stent werde. Ähnliche Beobachtungen veröffentlichte Macquer in seiner Abhandlung über die verschiedene Auflöslichkeit der Oele in Weingeist (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1745); er hob hier hervor, daß Olivenöl lasse sich nur dann durch Salpetersäure in eine weiße butterartige Masse verwandeln, wenn man eine recht rauchende Salpetersäure anwende. Macquer leitete in seinem Dictionnaire de chymie auch die Consistenz der Fette von ihrem Gehalt an Säure ab (vergl. oben, Seite 385), und Pörner, der deutsche Uebersetzer der ersten Auflage dieses Werkes, meinte (1769), die Wahrheit dieser Ansicht erweise sich daran, daß Mandelöl durch Verbindung mit Säure, nämlich durch Behandlung mit (rauchender) Salpetersäure, feste Consistenz erhalte. Priestley berichtete in seinen Experiments and observations relating to various branches of Natural Philosophy (1779), Baumöl absorbire die Salpeterluft, und gerinne dabei. De la Metherie gab 1786 an, Salpetergeist verwandle Baumöl in eine wachsähnliche Substanz.

Ähnliche Wahrnehmungen findet man auch noch später manchmal, aber seltener, angegeben. Aufmerksamere wurde man auf diese Veränderung des Baumöles wieder, als der Apotheker Poutet zu Marseille 1819 eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure als ein Mittel empfahl, die Reinheit des Baumöles zu prüfen; daraus, ob dasselbe mit jener Lösung gemischt später oder früher zu einer consistenten Masse werde, könne man auf die Verfälschung mit anderen Oelen oder anderem Fett schließen. Boudet fand 1823, daß diese Wirkung der Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure auf einem Gehalt an salpetriger Säure beruhe, und daß diese die Wirkung hat, das Baumöl und mehrere andere Oele fest zu machen, unter Bildung eines Körpers, welchen Boudet Claidin nannte.

Fettsäure.

Daß das Fett bei der Destillation eine Säure liefere, war in dem vorigen Jahrhundert öfters beobachtet worden. Grützmacher in einer Dissertatio de ossium medulla (1748), Rhades in einer Dissertatio de ferre sanguinis aliisque liquidis animalibus (1753), Segner und Knap in einer Dissertatio de acido pinguedinis animalis (1754) u. A. erwähnen derselben, und untersuchten ihr Verhalten; Letztere fanden auch, daß man diese Säure an Alkali concentriren und durch Schwefelsäure wieder davon abscheiden könne. Viele Versuche mit dieser Säure stellte Crell 1778 und 1779 an; er hielt sie für eine eigenthümliche, und nannte sie Fettsäure.

auch untersuchte er viele ihrer Salze, und glaubte mit ihr eine eigenthümliche Aetherart hervorgebracht zu haben. Gren hielt bereits diese Säure für Essigsäure; Thénard zeigte 1801, daß die vermeintliche flüchtige Fettsäure wirklich gewöhnlich unreine Essigsäure sei, daß man aber auch manchmal Salzsäure dafür erhalten habe, wenn man zur Concentrirung derselben sie mit unreinem (salzsäurehaltigem) Alkali gesättigt habe; er entdeckte noch, daß sich wirklich eine eigenthümliche Säure bei der Destillation des Fettes bildet, welche aber nicht so flüchtig ist, als was man früher Fettsäure nannte, und welche die Bleisolution fällt. W. Rose d. J. bestätigte 1803 diese Angaben. Bekannt ist, daß diese Fettsäure während längerer Zeit von vielen Chemikern nach Berzelius' (1806) Ansicht für eine durch eine Beimischung abgeänderte Benzoesäure gehalten wurde; ihre Eigenthümlichkeit erwiesen Dumas und Peligot (1834) durch Ermittlung ihrer atomistischen Constitution.

Fettsäure.

Der Begriff Del scheint von jeher auf alle brennbaren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten aus Vegetabilien bezogen worden zu sein; in früherer Zeit wurden bereits die fetten und die ätherischen Oele mit demselben Namen bezeichnet. In dem 16. Jahrhundert unterschied man destillierte Oele und solche, die auf andere Weise (durch Auspressen oder Kochen mit Wasser) erhalten sind (*olea destillata* und *olea secreta*); auch die Bezeichnung *olea fixa* kommt zu jener Zeit vor, bedeutet aber (z. B. bei Libavius) nicht, was wir jetzt fixe Oele nennen, sondern künstlich dargestellte sogenannte Oele, z. B. dickflüssige Metallpräparate. Nachher unterschied man die Oele, welche den auszeichnenden Geruch der Pflanze, von der sie stammen, noch besitzen, als wesentliche Oele (*olea essentialia*). Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde auch die Eintheilung aller Oele in fixe und flüchtige eingeführt*).

Die Alten kannte mehrere flüchtige Oele; so das Steinöl (die Naphtha und deren Entzündlichkeit), das Citronenöl u. a. In Verbindung mit

*) Von letzteren glaubte man früher, sie seien auch darin den fixen Oelen ähnlich, daß sie alle mit Alkalien Seifen bilden können; namentlich wollte der Engländer Starky eine Seife aus Terpenthinöl und Kali dargestellt haben,

Darstellung
des
Terpenthinöls.

fettem Del erhielten sie das flüchtige Del aus mehreren Gewächsen, indem sie diese mit Olivenöl behandelten. Ein flüchtiges Del, das Terpenthinöl, erhielten sie mittelst eines unvollkommenen Destillationsapparats. Dioscorides sagt: *Γίνεται δὲ καὶ πισσέλαιον ἐκ τῆς πίσσης, χωρίζομενον τοῦ ὑδατώδους αὐτῆς· ἐφίστανται δὲ τοῦτο καθάπερ ὄρηός γάλακτι καὶ ἐκλαμβάνεται δὲ ἐν τῇ ἐψήσει τῆς πίσσης, ὑπεραιωρουμένου ἐρίου καθαροῦ, ὅπερ ὅταν ἐκ τοῦ ἀναφερομένου ἀτμοῦ γένηται διάβροχον, ἐκθλίβεται εἰς ἀγγεῖον· καὶ τοῦτο γίνεται ἐφ' ὅσον ἂν χρόνον ἡ πίσσα ἐψηται.* (Auch entsteht das Harzöl aus dem Harze, indem das Wasserartige desselben [des Harzes] abgefondert wird; dieses schwimmt oben auf wie die Molke der Milch, und wird abgefondert während des Kochens des Harzes, indem reine Wolle darüber aufgehängt wird, welche, wenn sie von dem aufsteigenden Dunste durchnäßt ist, in ein Gefäß ausgedrückt wird; und dies geschieht, so lange das Harz kocht.) Dasselbe berichtet Plinius: *E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; — — — color oleo fulvus.*

Mit der Ausbildung der Destillation wurde auch das Terpenthinöl häufiger dargestellt und besser bekannt; in vielen älteren Schriften wird es, wie der Weingeist, als *aqua ardens* bezeichnet. So wird in dem *Liber ignium ad comburendos hostes*, als dessen Verfasser Marcus Graecus in dem 8. Jahrhundert (vergl. Theil III, Seite 220) angesehen wird, Folgendes gelehrt: *Recipe terebinthinam, et distilla per alambicum aquam ardentem, quam impones in vino cui applicatur candela et ardebit ipsa.* Noch im 16. Jahrhundert wurde das Terpenthinöl als eine dem Weingeist ähnliche Substanz betrachtet; Libavius handelt in seiner *Alchymia* (1595) darüber in einem Zusätze zu dem Capitel von dem Weingeist, und statt des letzteren scheint man damals manchmal jenes Del angewandt zu haben: *Terebinthinae affunde aquam claram, destilla in vase terreo, duabus*

welche er in der Vorrede zu seiner *Pyrotechnie* (1658) und einer anderen Schrift: *Natures explication etc.* (1657) bekannt machte und empfahl. Später wurden viele Vorschriften zur Vereitung dieser Starkey'schen Seife vorgeschlagen; noch bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) glaubte man, die ätherischen Oele überhaupt bilden besondere Seifen mit den Alkalien, und diese Verbindungen wurden damals *savonules* genannt, zum Unterschied von den eigentlichen, mittelst fetter Oele dargestellten, Seifen.

partibus impleto. Liquor albus cum aqua exit, separa, liquorem denuo destilla in recta cucurbita per spongiam, et spiritum excipies. Sicut loco spiritus vini usurpatur saepe aqua ardens quater destillata, ita et hic aqua vel oleum terebinthi. Selten wurde auch damals diese brennbare Flüssigkeit als Del bezeichnet (doch kommt diese Benennung schon bei Arnold Billanovanus im 13. Jahrhundert vor, dessen oleum mirabile größtentheils aus Terpenthinöl bestand, und bei Johann von St. Amando, einem Arzt und Canonicus zu Tournay in Flandern, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts, welcher Letztere in seiner Expositio supra Nicolai antidotarium sagt: Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis, et ardet ut ignis graecus), sondern meistens als spiritus; spiritus terebinthinae heißt das Terpenthinöl gewöhnlich bei Libavius, esprit de therebentine bei M. Lemery um 1700, welcher indeß hervorhebt, dieser Geist sei eigentlich une huile aetherée.

Andere ätherische Oele aus Pflanzen wurden seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Raymund Lull spricht in seinen Experimentis von der Destillation vieler Pflanzen mit Wasser, und giebt an, es gehe hier bei stärkerem Erhitzen ein Del über; das bei der Destillation von Rosmarin übergehende sollte man aufbewahren. Ausführlicher noch handelt von der Bereitung des Rosmarinöls Arnoldus Billanovanus in seinem Tractat de vinis. Sehr viele ätherische Oele wurden von Paracelsus' Anhängern bereitet, welche sich überhaupt bestrebten, aus den Pflanzen den eigenthümlich wirksamen Bestandtheil, die Quintessenz, darzustellen. Die Verfahrungsweise, aus Gewächsen flüchtige Oele zu erhalten, dehnte man bald auch auf thierische Substanzen aus; das flüchtige Thieröl war schon im 16. Jahrhundert bekannt. Libavius sagt in seiner Alchymia (1595): Affinis est praxi oleorum ex aromatibus, processus olei comparandi ex ossibus. Ossa enim pulverata irrigantur aqua modica, vel etiam coquantur, postea destillantur igni luculento per retortam. Oleum foetidum rectificatur affusa aqua calente, et destillatione in cineribus aliquoties repetita. Sic fit oleum ex rasura cranii hominis suspendiosum. Auch spricht er von dem Hirschhornöl, und beruft sich dabei auf E. Gesner's Thesaurus Eponymy de remediis secretis (1552). Das flüchtige Thieröl kannte Turquet de Mayerne im Anfange des 17. Jahrhunderts, und lehrte es in seiner Pharmacopoea durch wiederholte Destillation reinigen; van Helmont wandte es gleichfalls arzneilich an; Glauber rieth in seinen Furnis

Terpenthinöl.

Darstellung
des flüchtigen
Thieröles.

Darstellung des
flüchtigen Thieröls.

novis philosophicis (1648), das Hirschhornöl durch Destillation mit etwas Salzsäure von dem Empyreuma zu befreien. Besonders aber wurde dieses Del durch die Anpreisungen bekannt, welche ihm Dippel in seiner Schrift *de vitae animalis morbo et medicina suae vindicata origini disquisitione physico-medica etc.* (1711) angedeihen ließ, nach welchem auch dieses Del gewöhnlich als *oleum animale Dippellii* bezeichnet wurde. Dippel soll es anfänglich nur aus Hirschblut dargestellt haben; bald aber erkannte er, daß es aus allen thierischen Theilen bereitet werden könne.

Ansichten über den
spiritus rector.

Lange Zeit glaubte man, der eigenthümliche Geruch der vegetabilischen ätherischen Oele komme diesen nicht an und für sich zu, sondern es sei mit ihnen eine besondere Substanz verbunden, welche die Ursache des Geruches sei. Schon des Paracelsus *Archidoxa* enthalten die Andeutung, daß ein solcher besonderer Riechstoff existire, welchen jener Scheidekünstler *primum ens* der Gewächse nannte; besonders aber wurde die Annahme einer solchen besonderen Substanz durch Boerhave in seinen *Elementis chemiae* (1732) ausgebildet. Dieser nahm an, der Geruch jedes flüchtigen Oeles werde durch die Beimischung eines höchst subtilen und kaum wägbaren Körpers hervorgebracht, welcher als *spiritus rector* bezeichnet wurde; die verschiedenen ätherischen Oele seien nicht sowohl an und für sich verschieden, als vielmehr wegen der verschiedenen Eigenschaften des beigemischten *spiritus rector*. Die Existenz einer solchen Substanz wurde lange nicht erkannt; Macquer meinte (1778), dieselbe sei vielleicht im isolirten Zustande ein wahres Gas. Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde ihr die Bezeichnung *arôme* beigelegt, und Fourcroy widmete in seinen *Elementis d'histoire naturelle et de chimie* (1794) über Betrachtung noch ein eigenes Capitel, ohne an ihrem Dasein zu zweifeln. Gren hatte sich indeß schon 1786 dagegen erklärt, in dem ätherischen Oele zwei nähere Bestandtheile — einen, der die Masse darstelle, und einen, der den Geruch verurache — anzunehmen; dasselbe suchte Fourcroy 1798 zu beweisen, dessen Ansicht, daß der Geruch der ätherischen Oele diesen selbst und nicht einer Beimischung zukomme, später allgemein angenommen wurde.

Esaropten aus
ätherischen Oelen.

Schon im 17. Jahrhundert nahm man wahr, daß aus den ätherischen Oelen bei längerem Stehen sich manchmal ein krystallinischer Körper abscheidet. Kunkel erwähnt in seinem »Probierstein de acido et urino

sale calido et frigido« (1685), in Thurneyffer's Apotheke, die ihm der Kurfürst von Brandenburg geschenkt, habe sich vorgefunden, »ein Gläsklein mit Oleo Anthos« (Rosmarinöl), »darinnen ein Sal angeschossen«. Er üger berichtete 1686 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, Majoranöl, welches 27 Jahre lang aufbewahrt gestanden habe, sei fast gänzlich in ein flüchtiges Salz verändert gewesen. — St. J. Geoffroy, welcher in den Abhandlungen der Pariser Akademie für 1727 Untersuchungen über die wesentlichen Oele publicirte, sagte darin, man halte das Salz dem krystallisirten Körper), welches in den wesentlichen Oelen bei längerem Aufbewahren derselben sich absetze, für eine Art Kampher, aber es sei ein wahres flüchtiges Salz. Neumann hatte nämlich 1719 in den Philosophical Transactions angegeben, aus Thymianöl Krystalle erhalten zu haben, die ihm Kampher zu sein schienen. Brown erklärte dagegen 1725 in derselben Zeitschrift, die Bildung dieser Krystalle sei in England schon längere Zeit bekannt, und hier werden sie als sal volatile thymi benannt; sie seien nicht Kampher. Neumann vertheidigte seine Ansicht in den Philosophical Transactions für 1734, und blieb auch später dabei (z. B. in seiner Chemia medica dogmatico-experimentalis), das aus ätherischen Oelen anschließende Stearopten als Kampher zu bezeichnen.

Stearopten aus
ätherischen Oelen.

Den sogenannten künstlichen Kampher entdeckte Kindt, damals zu Eutin, 1803, indem er Chlornasserstoff auf Terpenthinöl einwirken ließ. — Daß Steinöl mit Salpetersäure behandelt eine Masse bilde, welche nach Bisam rieche, berichtete El. J. Geoffroy in seiner Abhandlung über die Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1726). Marggraf gab in den Schriften der Berliner Akademie für 1759 an, Bernsteinöl bilde mit Salpetersäure ein stark nach Moschus riechendes Harz; es wurde dieses gewöhnlich als künstlicher Moschus bezeichnet.

Künstlicher Kampher
und künstlicher
Moschus.

Wie Rouelle in seiner unten anzuführenden Abhandlung angiebt, berichtet schon Glauber im 6. Theil seiner Schrift »Deutschlands Wohlstand« (1661) und in seiner »Explicatio der Worte Salomonis« (1663) von der Entzündung der Oele durch Salpetersäure. Borrichius erzählte dieser Erscheinung 1671 in den von Th. Bartholin herausgegebenen Actis medicis et philosophicis Hafniensibus. Clave beschrieb in den Philosophical Transactions für 1694 die Entzündung mehrerer ätherischer Oele mittelst rauchender Salpetersäure, die aus gleichen Theilen Salpeter

Entzündung der
ätherischen Oele
durch Säuren.

Entzündung der
ätherischen Oele
durch Säuren.

und Vitriolöl destillirt worden war. Tournefort, Mitglied der Pariser Akademie, wollte 1698 das Terpenthinöl auf diese Weise zur Entzündung bringen, konnte es aber nicht bewirken; hingegen gelang es ihm mit dem Sassafrasöl. Kunkel behauptete in seinem (um 1700) geschriebenen Laboratorium chymicum, Terpenthinöl könne durch Zugießen von Vitriolöl entzündet werden, namentlich, wenn man weiches faules Holz mit dem ersten Oele tränke, und hierauf die Säure gieße. Homberg meldete in den Memoiren der Pariser Akademie für 1701, daß er das Terpenthinöl mittelst Schwefelsäure entzündet habe (er glaubte irrthümlicher Weise, auch Borrichius habe sich der Schwefelsäure bedient); ersteres müsse aber dickflüssiges, bei der Destillation zuletzt übergehendes Del sein, wenn der Versuch gelingen solle. Es gelang ihm auch die Entzündung mehrerer gewürzhafter ätherischer Oele durch Salpetersäure. Mittelft der letzteren Säure entzündete Rouvière 1706 das brenzliche Del aus dem Guayakholze. Fr. Hoffmann beschrieb in seiner Sammlung *Observationum physico-chymicarum selectiorum* (1722) mehrere schon früher (mehr als zwanzig Jahre vor der Veröffentlichung dieser Schrift) angestellte Versuche, verschiedene ätherische Oele mit rauchender Salpetersäure zu entzünden. El. J. Geoffroy fand endlich (wie er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1726 mittheilte), daß die Entzündung des Terpenthinöles und anderer Oele besonders leicht gelinge, wenn man Salpetersäure und Schwefelsäure zusehe. Die Versuche über diesen Gegenstand wurden noch weiter fortgesetzt durch G. F. Rouelle (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1747), welcher die Entzündbarkeit der ätherischen Oele durch Salpetersäure allein, oder durch eine Mischung von dieser und Vitriolsäure, genauer bestimmte, und zeigte, daß sich auch ausgepreßte, namentlich trocknende Oele entzünden lassen.