
Holzstiche
meist aus dem lithographischen Atelier
von **Friedrich Bieweg und Sohn**
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der **Gebrüder Bieweg zu Wendhausen**
bei Braunschweig.

Muspratt's

Theoretische, praktische und analytische

Chemie

in Anwendung auf Künste und Gewerbe.

Frei bearbeitet

von

F. Stohmann und Bruno Kerl

in Leipzig

in Berlin.



Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen.

Vierte

verbesserte und vermehrte Auflage.

Erster Band.

Aether — Bor.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1888.

3525

Encyklopädisches Handbuch

der

Technischen Chemie.

Von

F. Stohmann und **Bruno Kerl**

in Leipzig

in Berlin.

Vierte Auflage

unter Mitwirkung

von

C. Beckmann, R. Biedermann, G. Bunte, E. v. Cohenhausen, E. Drehsel,
C. Engler, A. Frank, C. Grote, G. Meidinger, E. v. Meyer, F. Pampe, A. Stohmann,
H. W. Vogel, Cl. Winkler und anderen Gelehrten und Fachmännern.

Erster Band.

Aether — Bor.

Mit 502 eingedruckten Holzsichen.



Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1888.

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Large, faint, mirrored text across the upper middle section of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Alle Rechte vorbehalten.



Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature or footer.

1881

V o r r e d e .

Es sind mehr als dreißig Jahre verflossen, als der Eine von uns es unternahm, eine Uebersetzung des damals im Erscheinen begriffenen Werkes von Muspratt zu liefern. Die Stellung des Verfassers, seine vielfachen Beziehungen zu dem chemischen Fabrikwesen ließen ein Werk erwarten, welches nur einer Uebersetzung bedurft hätte, um eine zu der Zeit vorhandene Lücke in der deutschen Literatur auszufüllen. Leider wurden die von dem englischen Werke gehegten Erwartungen nicht erfüllt, es erwies sich vielmehr als erforderlich, eine Bearbeitung desselben vorzunehmen. Da die Kräfte des Einzelnen hierfür nicht ausreichten, so verbanden sich die beiden Unterzeichneten und so wurde, unter Mitwirkung einzelner Fachgenossen, aus der geplanten Uebersetzung zuerst eine Bearbeitung, dann eine freie Bearbeitung, eine Umarbeitung und schließlich ein neues Werk.

Die günstige Aufnahme, welche schon die erste Auflage fand, machte sofort nach Vollendung derselben eine zweite nöthig, dieser folgte rasch die dritte und zu unserer Freude können wir hiermit den ersten Band einer vierten Auflage das Licht der Welt erblicken lassen, welchem von dem ursprünglichen Werke nur noch der Name des Verfassers anhaftet.

Bei dieser neuen Auflage wird im Wesentlichen der Plan der früheren, welcher sich als zweckmäßig erwiesen hat, beibehalten werden. Die einzelnen Zweige der chemischen Technologie sollen in alphabetisch geordneten Artikeln nach allen Richtungen hin erschöpfend behandelt werden, wie dieses auch früher geschehen ist. Um aber bei den gewaltigen Fortschritten, welche die Technologie von Jahr zu Jahr macht, das Werk nicht einen allzugroßen Umfang annehmen zu lassen, so wird eine strenge Sichtung des aufzunehmenden Materials erfolgen. Hierdurch und namentlich durch umfassende Streichung von Veraltetem hoffen wir es zu erreichen, daß der Umfang der vierten Auflage den der dritten nicht wesentlich überschreiten wird. Bei dem vorliegenden ersten Bande ist es uns gelungen, uns genau innerhalb der Grenzen des Umfangs, welche wir uns bei der Aufstellung des Redaktions-Planes gezogen hatten, zu halten.

Die einzelnen Artikel werden, soweit dies thunlich ist, in sich abgeschlossene Monographien bilden. Bei strenger Durchführung dieser Absicht würden jedoch Wiederholungen desselben Gegenstandes unausbleiblich sein. Das Vorkommen solcher kaum verschwendenden Wiederholungen wird durch Verweisungen vermieden werden. Bei der Art der Behandlung der einzelnen Artikel werden wir stets vor Allem den Zweck des Werkes, eine chemische Technologie zu sein, vor Augen haben. Der Industrielle wird darin die Forschungen der Wissenschaft finden, soweit sie irgendwie sein Fach berühren; nicht mindere Berücksichtigung wird aber auch den Erfahrungen der Praxis, den im Betriebe sich bewährten Vorrichtungen zu Theil werden. Dem entsprechend wird der Umfang der einzelnen Artikel ihrer technischen Bedeutung angepaßt sein.

Im Folgenden geben wir eine Uebersicht der aufzunehmenden Artikel:

Aether.	Cyan.	Kupfer.	Schwefel.
Aetherische Oele.	Desinfection.	Lanthan s. Cermetalle.	Seife.
Alkaloide.	Dextrin.	Leim.	Silber.
Alkohol.	Didym s. Cer.	Leuchtstoffe.	Silicium.
Aluminium.	Düngstoffe.	Lithium.	Spectralanalyse.
Ammoniak.	Eisen.	Löthrohranalyse.	Stärke.
Anilin- u. sonstige Theerfarbstoffe.	Eiweiß.	Luft, atmosphärische.	Steinkohlentheerproducte.
Antimon.	Emaillé.	Magnesium.	Stickstoff.
Arsen.	Erbium s. Yttrium.	Mangan.	Strontium.
Asphalt.	Eisigsäure.	Mineralöl s. Paraffin.	Tantal s. Niobium.
Baryum.	Explosivstoffe.	Mineralwasser, künstliche.	Tellur.
Beryllium.	Färbstoffe und Färberei.	Moltereiproducte.	Thallium.
Bier.	Fette und Oele.	Molybdän.	Thonwaarenindustrie.
Blei.	Firniß.	Nahrungsmittel.	Thorium.
Bleichen und Zubereitung der Gespinnstfasern.	Fluor.	Natrium.	Tinte.
Bor.	Gallium.	Nickel.	Titan.
Brom.	Galvanoplastik.	Niobium und Tantal.	Traubenzucker.
Brot.	Gerberei.	Osmium s. Platinmetalle.	Ultramarin.
Cadmium.	Germanium.	Oxalsäure.	Uran.
Cäsium und Rubidium.	Glas.	Palladium s. Platinmetalle.	Vanadin.
Calcium.	Gold.	Papier.	Volumetrische Analyse.
Cermetalle.	Gummi.	Paraffin und Mineralöle.	Wasser.
Chlor.	Harze.	Parfümerie.	Wasserstoff.
Chloral.	Harzöle.	Petroleum.	Wein.
Chlorkalk.	Heizstoffe.	Phosphor.	Weinsäure.
Chloroform.	Indium.	Photographie.	Wismuth.
Chrom.	Jod.	Platinmetalle.	Wolfram.
Citronensäure.	Kalium.	Quecksilber.	Yttrium und Erbium.
Conservirung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen.	Kautschuk.	Rhodium s. Platinmetalle.	Zink.
	Kitt.	Rubidium s. Cäsium.	Zinn.
	Knochenkohle.	Salpetersäure.	Zirkonium.
	Kobalt.	Sauerstoff.	Zucker.
	Kohlenstoff.	Scandium.	Zündrequisiten.

Könnten in einem technischen Werke von den seltener vorkommenden, verhältnißmäßig wenig bekannten Elementen auch einzelne füglich fehlen, so haben wir uns doch entschlossen, sie sämmtlich aufzunehmen, theils der Vollständigkeit wegen, theils weil man nicht wissen kann, welche Bedeutung dieses oder jenes vielleicht in kurzer Zeit für die Industrie erlangen kann. Selbstverständlich wird diesen Elementen nur eine kurze Behandlung zu Theil werden.

Die Industrien der Salze und Oxyde werden im Allgemeinen bei dem betreffenden metallischen Elemente zu suchen sein, so die Sodafabrikation, Glaubersalz-, Kochsalzgewinnung im Art. Natrium; Pottasche, Chlorkalium im Art. Kalium; Kalk und Ciment im Art. Calcium. Dagegen werden die Salze der organischen Säuren, soweit die letzteren in eigenen Artikeln vertreten sind, also die der Essigsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Weinsäure, bei diesen Säuren sich finden.

Ein sorgfältig, nach dem Vorbilde des Generalregisters der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, gearbeitetes Hauptregister, dessen Zusammenstellung in bewährte sachkundige Hände gelegt ist, wird die Benutzung des vollendeten Werkes mehr erleichtern, als dies bei der letzten Auflage der Fall war.

Nicht geringe Schwierigkeit bot sich uns bei der Entscheidung der Frage über die anzuwendende Nomenclatur. Nach reiflicher Erwägung haben wir uns zur Beibehaltung der deutschen Bezeichnungsweise der Verbindungen entschlossen, da diese am bekanntesten und namentlich den seit längerer Zeit im praktischen

Leben Stehenden am geläufigsten ist. Wir schreiben daher: schwefelsaures Kalium, salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisenchlorür u. s. f., werden aber bei den einzelnen Verbindungen, bei den Synonymen, auch die sonstigen Bezeichnungen zu geben nicht unterlassen.

Für die Berechnungen verwenden wir die folgenden Zahlen der Atomgewichte:

Aluminium 27	Erbium 166	Natrium 23	Stickstoff 14
Antimon 122	Fluor 19	Nickel 59	Strontium 87,3
Arfen 75	Gallium 70	Niobium 94	Tantal 182
Baryum 137	Gold 196	Osmium 199,2	Tellur 125
Beryllium 9	Indium 113,4	Palladium 106	Thallium 204
Blei 206,4	Iridium 192,5	Phosphor 31	Thorium 232
Bor 11	Jod 127	Platin 194,3	Titan 50
Brom 80	Kalium 39	Quecksilber 200	Uran 240
Cadmium 112	Kobalt 59	Rhodium 104	Vanadin 51
Cäsium 133	Kohlenstoff 12	Rubidium 85,4	Wasserstoff 1
Calcium 40	Kupfer 63	Ruthenium 104	Wismuth 210
Cer 141	Lanthan 138	Sauerstoff 16	Wolfram 184
Chlor 35,5	Lithium 7	Schwefel 32	Zink 65
Chrom 52,4	Magnesium 24	Selen 79	Zinn 118
Didym 145	Mangan 55	Silber 108	Zirkonium 90
Eisen 56	Molybdän 96	Silicium 28	

Es sind dies die allgemein eingebürgerten Zahlen, die nur in einzelnen Fällen auf Grund neuerer Forschungen Abänderungen erfahren haben. Die von Lothar Meyer und Seubert berechneten Zahlen werden wir außerdem bei jedem einzelnen Elemente mittheilen.

J. Stohmann und B. Kerl.

Inhalt des ersten Bandes.

Aether.

©. 1.

Aetherarten 1.

Einfache Aether 1.

Zusammengesetzte Aether 3.

1. Aethyläther 8.
2. Aetherschwefelsäure 23.
3. Chloräthyl 25.
4. Jodäthyl 26.
5. Bromäthyl 29.
6. Cyanäthyl 29.
7. Salpetersäureäther 30.
8. Essigsäureäther 35.
9. Ameisensäureäther 38.
10. Butter säureäther 39.
11. Valeriansäureäther 43.
12. Benzoesäureäther 43.
13. Amylalkohol 43.
14. Salpetersäureamyläther 44.
15. Essigsäureamyläther 45.
16. Valeriansäureamyläther 45.
- Fruchtäther oder Fruchtessenzen 46.

Aetherische Oele.

©. 47.

Allgemeine Eigenschaften 47.

Vorkommen 49.

Verwendungen 50.

Gewinnungsmethoden 50.

Fabrikation 52.

Vorbereitende Operationen 52.

1. Destillation 54.
 - Verwerthung der Destillationsrückstände 66.
 2. Extraction 67.
- Nachweis von Verfälschungen 69.
- Classification der ätherischen Oele 75.
- Kiowanöl 76.
- Mantöl 77.

Andropogonöle, ostindische Grasöle 78.

1. Citronellaöl, Citrongrasöl, indisches Melissenöl.
2. Lemongrasöl, indisches Verbenöl.
3. Gingergasöl, indisches Palmarosaöl, indisches Geraniumöl.
4. Vetiveröl, Swarancusa-wurzelöl.

Angelicaöl 79.

Anisöl 79.

Sternanisöl 80.

Arnicaöl 80.

Asarumöl 81.

Asafoetidaöl 81.

Aurantiaceenöle 81.

Citronenöl.

Bergamottöl.

Pommeranzenöl.

Orangenblüthen-, Pommeranzenblüthen-, Neroliöl.

Petitgrainöl.

Valdrianiöl, Valerianöl 84.

Vasilicumöl 85.

Bayöl 85.

Bernsteinöl 86.

Birfentheröl, Zusfenöl 86.

Bittermandelöl 86.

Blausäurefreies Bittermandelöl.

Künstliches Bittermandelöl.

Brunnentressen-, Nasturciumöl 91.

Bucco-, Buchuöl 91.

Cajeputöl 92.

Calmusöl 93.

Campher 93.

Laurineencampher, Japan-campher.

Borneocampher, Borneol.

Campheröl 99.

Capucinetressenöl 99.

Cardamomenöl 100.

Cascarillöl 100.

Cedernholzöl 100.

Copaivaöl 101.

Corianderöl 101.

Cubebenöl 102.

Cumarin 102.

Dillöl 104.

Erigeronöl 104.

Esdragonöl 105.

Eucalyptusöl 105.

1. Australisches.

2. Gewöhnliches.

Fenchelöl 106.

Fichtennadelöl 106.

Fliederblüthenöl 106.

Galgantöl 106.

Gartentressenöl 106.

Geraniumöl, Palmarosaöl 107.

Hopfenöl 107.

Ingweröl 107.

Irisöl, Beilchenwurzelöl 108.

Jopöl 108.

Kadeöl 108.

Kamillenöl 109.

1. Gewöhnliches oder Matricariaöl.

2. Römisches oder Anthemisöl.

Kirschchlorbeeröl 111.

Knoblauchöl, Zwiebelöl 111.

Kümmelöl 113.

1. Gewöhnliches.

2. Römisches.

Lavendelöl 115.

Linaloeöl 116.

Löffelkrautöl 116.

Lorbeeröl 116.

Macisöl, Muscatblüthöl 116.

Majoranöl 117.

Maticoöl 117.

Menthadle 117.

1. Krauseminzöl.

2. Pfefferminzöl.

3. Poleyöl.

Mirbanöl, künstliches Bittermandelöl, Nitrobenzol 120.

Muscatsöl 121.

Nyrrhenöl 121.

Reifenöl 121.

Vanillin.

Riobeöl 124.

Origanumöle 124.

Gewöhnliches Dostfenöl.

Cretisch-Dostfenöl.

Patshouliöl 125.

Peterfilienöl 126.

Pfefferkrautöl 126.

Pfefferöl 126.

Heliotropin.

Pimentöl 128.

Rainfarnöl 128.

Rautenöl 128.

Rosenöl 129.

Rosenwasser.

Rosenholzöl 133.

Rosmarinöl, Anthosöl 133.

Sadebaumöl 134.

Salbeiöl 134.

Sandelholzöl, Santalöl 134.

Sassafrasöl 135.

Safrol.

Schafgarbenöl 136.

Schlangenwurzelöl 136.

Sellerieöl 136.

Senföl 136.

Künstliches Senföl.

Spiräöl 146.

Salicylaldehyd.

Terpentinöl 148.

Terpentine.

Verschiedene Terpentinöle.

Templinöl.

Tannenapfenöl.

Walwollöl.

Terpin.

Thieröl 156.

Thujaöl 157.

Thymianöl 157.

Feldthymianöl, Quendelöl.

Wachholderbeeröl 158.

Wachholderholzöl 158.

Weinöl, Drujenöl, Cognacöl 158.

Künstliches Cognacöl 159.

Bermuthöl 159.

Wintergrünöl 160.

*

Salicylsäure.
 Wurmsamenöl, Zittwerjamenöl 162.
 Mang-Nlangöl 162.
 Zimmtöle 163.
 Ceylon-Zimmtöl.
 Zimmt-Cassiaöl.
 Zimmtwurzelöl.
 Zimmtblätteröl.
 Zimmtaldehyd.

Alkaloide.

S. 165.

Begriff 165.
 Geschichtliches 165.
 Vorkommen 166.
 Allgemeine Eigenschaften 167.
 Darstellung 168.
 Physiologische Eigenschaften 170.
 Chemische Eigenschaften 172.
 Constitution 174.

I. Aconitin 178.
 II. Atropin, Daturin 180.
 Tropasäure.
 Tropin.
 Tropeine.

III. Betain 185.
 IV. Caffein, Thein 186.
 Apocaffein.
 Hypocaffein.
 Caffolin.
 Caffursäure.
 Amalinsäure.
 Caffeidin.

V. Chinaalkaloide 191.
 Chinarinden.
 Chinin 199.
 Chininsalze 207.
 Derivate des Chinins 211.
 Chinidin, Conchinin 214.
 Hydrochinin 215.
 Cincholin 215.
 Dichinidin 215.
 Chinicin 216.
 Cinchonin 216.
 Hydrocinchonin 218.
 Cinchonidin 218.
 Cinchonicin 219.
 Hydrochinidin 220.
 Homochinin 220.
 Homocinchonidin 220.
 Aricin 220.
 Cusconin 221.
 Cusconidin 222.
 Cuscamin 222.
 Chinamin 222.
 Conchinamin 223.
 Paricin 224.
 Javanin 224.
 Cinchonamin 224.
 Chinoidin, Chinoidin 224.

VI. Cocain 225.
 VII. Colchicin 228.
 VIII. Coniin 229.
 IX. Curarin 233.
 X. Hyoscyamin 234.
 Hyoscin.
 Belladonnin.

XI. Kairin 235.
 Antipyrin.
 Thallin.

XII. Nicotin 238.

XIII. Opiumalkaloide 241.
 Opium 241.
 Morphin 249.
 Morphin-salze 254.
 Bestimmung des Morphins im Opium 255.
 Codein 257.
 Narcotin 259.
 Narcein 265.
 Oryncotin 266.
 Sinoscopin 266.
 Papaverosin 266.
 Papaverin 266.
 Thebain 267.
 Pseudomorphin 268.
 Lanthopin, Laudanin, Codamin, Meconidin 269.
 Kryptopin, Protopin, Laudanosin, Hydrocotarnin 270.
 Meconin 271.
 Meconsäure 272.
 Erkennung der Opiumalkaloide 272.
 Rhoeadin 273.

XIV. Physostigmin, Eserin 275.

XV. Pilocarpin 276.
 Saborin 277.

XVI. Piperin 277.
 Piperidin 278.

XVII. Strychnosalkaloide 279.
 Strychnin 279.
 Brucin 282.

XVIII. Theobromin 283.

XIX. Veratrumalkaloide 285.
 Cevadin 286.
 Veratrin 286.
 Cevadillin 287.
 Verbin 287.
 Rubijervin 288.
 Pseudojervin 288.
 Veratralbin 288.

Nachweis der Alkaloide bei Vergiftungen 289.

Alkohol.

S. 293.

Begriff 293.
 Aethylalkohol 298.
 Geschichtliches 298.
 Vorkommen und Bildung 301.
 Darstellung des reinen Alkohols 302.
 Eigenschaften 303.

Spiritusfabrikation 311.
 Rohmaterialien.
 Erster Abschnitt.

A. Die Vorgänge der Spiritusfabrikation.

1. Die Verzuckerung des Stärkemehls, Maischproceß 313.

a) Verzuckerung durch Säuren 314.
 b) Verzuckerung durch hydrolytische Fermente 315.

2. Die Gährung 319.
 Begriff.
 Erklärungen des Gährungsprocesses 320.
 Die Hefe 322.
 Spontane Gährung 328.
 Sonstige Alkoholfermente 329.
 Fremde Fermente 330.
 Gährungsproducte 332.
 Attenuation 334.

3. Die Destillation 355.
 Der Destillationsproceß 355.
 Dampfbildung in alkoholischen Flüssigkeiten 358.
 Verflüchtigung durch Rectification 367.
 Entgeißelung alkoholischer Flüssigkeiten 368.
 Rectification alkoholhaltiger Flüssigkeiten 372.
 Verflüchtigung des Alkoholgehalts durch Dephlegmation 378.
 Verflüchtigung alkoholischer Dämpfe 384.
 Vorwärmung der alkoholischen Flüssigkeiten 385.
 Wärmeverbrauch der Destillation 386.

B. Statistik der Spiritusfabrikation 393.
 Zweiter Abschnitt.
 Die Utensilien der Spiritusfabrikation 397.

1. Mühlen 397.
 2. Apparate zur Malzzerkleinerung 398.
 a) Malzquetschen 398.
 b) Malzmilchapparate 399.
 3. Kartoffelwaschmaschinen 400.
 a) Trommelwäschen 401.
 b) Trogwäschen 403.

4. Vorrichtungen zum Dämpfen und Zerklleinern 406.
 a) Die älteren Apparate 406.
 Quetschwalzen 407.
 Vorbrechwalzen 408.
 Braunsfelermühle 408.
 Siemens'-Hohenheimer Apparat 409.
 b) Die neuen Apparate 412.
 Henze's Dämpfer.

5. Maischapparate 416.
 a) Die älteren Apparate mit Rührwerk 417.
 Apparate von Bartels & Co. 417.
 Glasgower Apparat 421.
 Lacambre's Macerateur 422.
 b) Die neueren Maischapparate 423.
 Maischapparat von Gentschel 424.
 Maischapparat von Lwowski 426.

Maischapparat von Pautsch 427.
 Maischapparat von Hollefreund 428.

6. Apparate zur Beseitigung der Treber und Schalen 431.

7. Kühlapparate 434.
 a) Luftkühlung 435.
 Kühlschiff 435.
 Kühlvorrichtung von Siemens-Hohenheim 440.
 Treppenkühler von Siemens-Hohenheim 444.
 Centrifugalkühler von Siemens-Charlottenburg 445.
 Scheibenkühler von Gontard-Motau 447.
 b) Wasserkühlung 448.
 Bottichkühlung 448.
 Gampel's Kühlapparat 449.
 Vom Maischbottich unabhängige Wasserkühlung 451.
 Nägeli's Röhrenkühler 551.
 Spiralmایشkühler von Gentschel 452.

c) Combinirte Luft- und Wasserkühlung 454.
 Pape's Maisch- und Kühlbottich 454.
 Theisen's Vertheilungsapparat 457.

8. Gährbottiche 458.
 Bottichkühlung 460.

9. Destillationsapparate 461.
 1. Einfache Destillationsapparate 461.
 2. Destillirapparate mit Blase und Vorwärmer 468.
 3. Destillirapparate mit rectificirendem Vorwärmer 469.
 4. Destillirapparate mit Vorwärmer, Rectificator und Dephlegmator 472
 a) Apparate für intermittirenden Betrieb 472.
 Pistorius' Apparat ältere Form 472.
 Modificationen des Pistorius'schen Apparates 476.
 Dampfheizung 476.
 Luttertafen, seine Bedeutung 478.
 Pistorius' Säulenapparat 478.
 Pistorius' Säulenapparat mit Luttertafen 482.
 Siemens' hölzerner Apparat 482.
 Siemens' Dephlegmator mit Luttertafen 488.
 Siemens' kleiner Apparat für Branntweinherzeugung 490.
 Siemens' spätere Verbesserungen der Destillationsapparate 491.

Destillirapparat von Celler = Blumenthal und Derosne 496.

b) Destillirapparate für continuirlichen Betrieb 500.

Coffey's Apparat 501.

Savalle's Apparat 505.

Savalle's Dampfregulator 509.

Pampe's Dampfregulator mit regulirbarem Niveau 510.

Pampe's Membran-Dampfregulator 511.

Maischregulatoren 511.

Schlempe = Abflusregulatoren 512.

Condensatoren und Kühlvorrichtungen 513.

Pampe's Wasserregulator 514.

Destillirapparat von Gebr. Siemens = Charlottenburg 515.

Destillirapparat von R. Ilges 518.

Destillirapparat der Halle'schen Maschinenfabrik und Eisengießerei 523.

10. Spiritusapparate 526.

11. Apparate zum Trocknen der Schlempe 534.

Verdunstungsapparat von Ed. Theisen 534.

Dritter Abschnitt.

Die Ausführung der Spiritusfabrikation.

Hülfsstoffe.

1. Das Malz 540.
2. Die Hefe 548.

Prüfung der Hefe 554.

I. Verarbeitung stärke-mehhaltiger Rohstoffe 556.

A. Kornspiritus 556.

1. Verarbeitung von Gerste, Roggen, Weizen, Hafer 559.
- Einmaischn 559.
- a) nach dem älteren Verfahren 561.
- b) mit Dämpfen des Kornes 564.
- c) englisches Verfahren 565.

Abkühlung 566.

Gährung 566.

Schaumgährung 570.

2. Verarbeitung von Mais und Dari 572.

Verarbeitung von Maismehl mit schwefliger Säure 573.

Verarbeitung von Maismehl mit Schwefelsäure 574.

Verarbeitung von gedämpften Maiskörnern 575.

Darstellung der Preßhese 576.

B. Kartoffelspirit 582.

Rohmaterial 582.

Die Kartoffeln 583.

- a) Verarbeitung der Kartoffeln nach dem älteren Verfahren 585.
- b) Verarbeitung der Kartoffeln unter hohem Drucke 587.

Maischverfahren von Trobach und Cordes 589.

Ermittelung der Ausbeute an Alkohol 590.

Die Schlempe 593.

C. Spiritus aus sonstigen stärkemehhaltigen Rohstoffen 596.

Anwendung d. Schwefelsäure statt des Malzes beim Maischen 598.

Anhang: Spiritus aus Holz 600.

II. Spiritusfabrikation aus zuckerhaltigen Rohstoffen 602.

A. Rübenspirit 602.

Dämpfen der Rüben und Gährung des Breies 603.

Zerreiben der rohen Rüben und Gährung des Breies 604.

Gährung des durch Pressung oder Schleudern gewonnenen Saftes 604.

Gährung des durch Maceration gewonnenen Saftes (Siemens, Champnois) 605.

Gewinnung des Saftes durch Kochen mit Schwefelsäure 609.

Gährung der Schmitte im Saft (Leplay) 609.

B. Möhrenspirit 613.

C. Zuckerhirnspirit 613.

D. Obstbranntwein 613.

E. Melassenspirit 615.

Schlempekohle 619.

F. Krappspirit 621.

III. Spiritusfabrikation aus alkoholhaltigen Rohstoffen 621.

Franzbranntwein, Cognac 622.

Treberbranntwein 623.

Vierter Abschnitt.

Die Raffination des Spiritus 623.

Reinigung auf chemischem Wege 626.

Reinigung durch Filtration über Holzkohle 627.

Filterbatterie 628.

Form der Kohle 630.

Wiederbelebung der Kohle durch Glühen 632.

Wiederbelebung durch überhitzten Dampf 633.

Destillirapparate 634.

Fünfter Abschnitt.

Alkoholometrie 639.

Ermittelung des Alkoholgehaltes in Gewichtsprocenten nach dem specifischen Gewicht 642.

Tafel I. Gewichtsprocente alkoholischer Flüssigkeiten nach Fownes 642.

Tafel II. Gewichts- und Volumprocente alkoholischer Flüssigkeiten nach Jehner 642.

Tafel III. Gewichtsprocente alkoholischer Flüssigkeiten nach Drinwater 649.

Tafel IV. Gewichtsprocente alkoholischer Flüssigkeiten nach Mendelejeff 649.

Ermittelung des Alkoholgehaltes in Volumprocenten nach dem specifischen Gewicht 651.

Tafel V. Volumprocente alkoholischer Flüssigkeiten nach Gay-Lussac 651.

Tafel VI. Volumprocente und Mischungsverhältnisse alkoholischer Flüssigkeiten nach Briz 653.

Verwandlung der Volumprocente in Gewichtsprocente 655.

Tafel VII. Vergleichung der Volumprocente mit den entsprechenden Gewichtsprocenten nach Tralles 656.

Construction des Alkoholometers 657.

Reduction der scheinbaren auf wahre Stärke 657.

Einfluß der Temperatur auf das Volum weingeistiger Flüssigkeiten. Reichhaltigkeit 658.

Tafel VIII. Reduction der scheinbaren Stärke alkoholischer Flüssigkeiten auf wahre Stärke nach Briz 659.

Alkoholometrie in England 668.

Tafel IX. Reichhaltigkeit alkoholischer Flüssigkeiten nach Briz 669.

Ermittelung der beim Mischen von Spiritus und Wasser einzuhaltenen Verhältnisse 677.

Tafel X. Vergleichung der englischen Grade mit dem specifischen Gewicht nach Ure 679.

Tafel XI. Verdünnungstabelle nach Briz 681.

Reduction des Gewichtes weingeistiger Flüssigkeiten auf in Litern ausgedrückte Volumina 685.

Tafel XII. Contractionen alkoholischer Flüssigkeiten beim Verdünnen mit Wasser nach Briz 687.

Tafel XIII. Reduction von Kilogrammen Spiritus auf Liter Spiritus nach ihrer wahren Stärke nach Fischern 691.

Bestimmung des Alkoholgehaltes bei Gegenwart anderer Körper 693.

- a) Bestimmung der Attenuation 693.
- b) Bestimmung durch Destillation 693.
- c) Bestimmung mittelst des Ebulliostops 696.
- d) Bestimmung mittelst des Vaporimeters 699.

Aluminium.

S. 701.

Geschichtliches 701.

Vorkommen 702.

Eigenschaften 703.

Darstellung und Fabrication 706.

- 1) Reduction von Aluminium-Natriumchlorid durch Natrium. Verfahren der Fabrik zu Salindres 707.
- Verfahren von Roussseau und Morin 711.
- Verfahren von Gerhardt 711.
- 2) Reduction von Fluoraluminium und Kryolith durch Natrium. Verfahren von Gadsden, Roussseau und Morin, Pelouze und Fremy, Percy, G. Rose, Wöhler, Lijzier, Gerhardt 712.
- 3) Reduction von Chloraluminium durch Zink. Verfahren von Vassiet 713.
- 4) Reduction von Thonerde oder Aluminiumsalzen, durch Kohle, Kohlenwasserstoff oder sonstige Mittel. Verfahren von Benzon, Fleury, Thompson, Morris, Seymour und Brown, Riewerth, Frishmuth, Henne, Foote, Wilde, Weldon, Pettitjean, Amenges, Corbelli, Knowles, Lauterborn 714.

5) Reduction durch Electrolyse.
Verfahren von Davy, Bunjen, Deville, Thomas und Tilloy, Taylor, Coulson, Corbelli, Le Chatelier, Mondeton, Gauduin, Berthaut, Grägel, Omholt, Böttiger und Seidler, Braun, Löffler, Cowles 722.

Analysen von künstlichem Aluminium 727.
Verarbeitung des Aluminiums 728.
Legirungen 732.
Aluminiumkupfer, Aluminiumbronze 732.
Sonstige Legirungen 735.
Verbindungen des Aluminiums 736.
Aluminiumoxyd, Thonerde 738.
Vorkommen 738.
Thonerdehydrat, unlösliches 741.
Löwig's colloidale Thonerde 744.
Thonerdehydrat, lösliches, von Crum 745.
Thonerdehydrat, lösliches, von Graham 746.
Natürlich vorkommende Thonerdehydrate 747.
Chemisches Verhalten der Thonerdesalze 748.
Aluminate 749.
Natriumaluminat 749.
Baryumaluminat 750.
Calciumaluminat 751.
Natürlich vorkommende Aluminate 751.
Schwefelaluminium 752.
Fluoraluminium 752.
Bromaluminium 754.
Jodaluminium 754.
Chloraluminium 754.
Schwefelsaure Thonerde, Aluminiumsulfat 761.
Basische Sulfate 762.
Alaunarten 763.
Kalialaun 764.
Gebrannter Alaun 765.
Neutraller und basischer Alaun 765.
Darstellung des Kalialauns 769.
I. Darstellung aus Materialien, welche sämtliche zur Alaunbildung erforderliche Bestandtheile enthalten 769.
A. Natürlich vorkommender Kalialaun 769.
B. Alaunfels und Alaunstein 770.
C. Manche Alaunschiefer 777.
II. Darstellung aus Materialien, welche nur die Elemente zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde enthalten 780.

A. Aus Alaunerzen 782.
Operationen 782.
1. Bildung der schwefelsauren Thonerde 782.
a) Durch Verwitterung 785.
b) Durch Röftung der Erze 787.
2. Auslaugung der verwitterten oder gerösteten Erze 789.
Producte der Laugung.
a) Kohllauge 791.
b) Extrahirte Rückstände 791.
c) Eisenschlamm vom Klären 792.
Verarbeitung des Schlammes auf rothe Farbe 792.
3. Oxydation oder Reduction der Kohllauge 793.
4. Versieden der Kohllauge 794.
a) In Bleispfannen 794.
b) In gußeisernen Kesseln 794.
c) In gemauerten Pfannen 795.
d) In gemauerten Pfannen mit eingelegten Feuerröhren 797.
5. Darstellung von Alaunmehl in Schüttelkästen 798.
a) Mit schwefelsaurem Kalium 799.
b) Mit Chloralium 800.
c) Mit Potasche 801.
Alaunproben 801.
Producte der Alaunmehlbereitung:
a) Alaunmehl (Kohllaalun) 803.
b) Mutterlauge 804.
c) Waschwasser 804.
6. Umkrystallisiren, Raffiniren, Wachsmaachen 804.
Producte der Raffination.
a) Alaun, Wachs-, Alaunkaufgut 806.
b) Mutterlauge, Wachs- 808.
c) Waschwasser 808.
d) Unlöslicher Rückstand 808.
B. Alaunbereitung aus Schwefelkies u. Thon enthaltenden Stein- und Braunkohlen 808.
III. Darstellung des Alauns aus Materialien, welche die Elemente zur Bildung von schwefelsaurer Thonerde nicht enthalten und auch einen Zusatz von Kaliumsalz erfordern 808.
A. Zerlegung thonerdehaltiger Substanzen (Thon, Thonschiefer,

Alaunschiefer etc.) direct durch Schwefelsäure 809.
B. Zerlegung thonerdehaltiger Substanzen durch schweflige Säure 811.
C. Aufschließen thonerdehaltiger Substanzen (Feldspath, Kryolith, Bauxit) und Behandlung mit Säure 814.
1. Alaunbereitung aus Feldspath 814.
2. Alaunbereitung aus Kryolith 816.
3. Alaunbereitung aus Bauxit 819.
4. Alaunbereitung aus Hohofenschlacken 822.
D. Rösten thonerdehaltiger Substanzen (Thon, Alaunschiefer) mit Schwefelkies 823.
Ammoniakalaun 825.
Natronalaun 827.
Schwefelsaure Thonerde 829.
a) Darstellung aus Thon 829.
b) Darstellung aus Alaunerde 834.
c) Darstellung aus Kryolith und Bauxit 834.
d) Darstellung aus Alaun 837.
Phosphorsaure Thonerde 838.
Kieselsaure Thonerde 838.
Analyse des Aluminiums und seiner Verbindungen 839.

Ammoniak.
S. 849.

Geschichtliches 849.
Vorkommen 849.
Bildung 850.
Eigenschaften 852.
Darstellung 856.
Darstellung des Salmiakgeistes aus Ammoniumsalzen 858.
Darstellung von Ammoniak und Ammoniumsalzen im Großen 863.
1. Verarbeitung von Gaswasser auf Ammoniak und Ammoniumsalze 864.
Gewinnung von Salmiakgeist.
Destillirapparat von A. Rose 865.
Destillirapparat der Halleischen Maschinenfabrik und Eisengießerei 868.
Destillirapparat von Clavers und Müller-Pact 871.
Gewinnung von Ammoniumsalzen 875.
Destillirapparat von Grüneberg 875.
Destillirapparat von Wunder 876.

Englischer Destillirapparat 877.
2. Ammoniak aus anderen organischen Stoffen 879.
Fäcalstoffe, Knochen, Zuckerrübenschlempe 879.
Als Nebenproduct bei der Bereitung von Nagnatron 880.
Ammoniaksalze oder Ammoniumsalze 881.
Schwefelsaures Ammonium 884.
Chlorammonium 885.
Kohlenjaures Ammonium 892.
Rhodanammium 898.
Schwefelammium 898.
Salpetersaures Ammonium 899.
Bromammium 900.
Jodammium 900.
Fluorammonium 900.
Anwendung der Ammoniumsalze 900.
Bestimmung des Ammoniaks 900.
Als Salmiak 901.
Als Platinsalmiak 901.
Durch Destillation mit Alkali 902.
Maßanalytisch 903.
Azotometrisch nach Knop 913.
Azotometrisch nach Hüfner 918.
Bestimmung des Stickstoffs organischer Verbindungen als Ammoniak 920.
Nach Will und Warrentrapp 921.
Bereitung des Natronkalks 921.
Nach Kjeldahl 924.

Anilin- und sonstige Färbestoffe.
S. 926.

Constitution des Benzols und seiner Derivate 926.
A. Farbstoffe der Rosanalin-Gruppe 929.
I. Zwischenproducte 929.
Benzol 929.
Benzinforten des Handels 930.
Toluol 932.
Xylole 932.
Cumole 933.
Nitrobenzol 933.
Nitrotoluole 933.
Nitroxylole 934.
Technische Gewinnung des Nitrobenzols 934.
Nitrobenzolorten des Handels 936.
Anilin, Amidobenzol 937.
Anilinsalze 939.
Toluidine, Amidotoluole 939.
Ortho-, Paratoluidin 939.
Xylidin 940.
Cumidin 940.
Technische Darstellung des Anilins 940.

Anilinforten des Handels 943.
 Methylirte Aniline 943.
 Dimethylanilin 943.
 Nitrosodimethylanilin 947.
 Methylirte Aniline 947.
 Diphenylamin 947.
 Methylbiphenylamin 948.
 Benzylbiphenylamin 948.
 Nitroderivate des Diphenylamins 948.
 Acetanilid, Antifebrin 949.
 Sulfanilinsäure, Paracetamidobenzolsulfonsäure 949.
 Diamidobenzole, Phenylendiamine 950.
 Dimethylparaphenylen-diamin 950.
 Benzylchlorid 951.
 Benzalchlorid 952.
 Benzotrichlorid 952.
 Benzaldehyd oder Bittermandelöl 952.
 Paranitrobenzaldehyd 952.
 Orthonitrobenzaldehyd 953.

II. Endproducte 953.
 Rosanilin und Abkömmlinge 953.
 Chemische Constitution des Rosanilins 954.
 Fuchsin und seine Bereitung 956.
 1. Arsenäureverfahren 956.
 Nebenproducte 962.
 2. Nitrobenzolverfahren 963.
 3. Andere Verfahren zur Fuchsinbereitung 964.
 Pararosanilin, resp. Rosanilin aus Paranitrobenzaldehyd 964.
 Beschaffenheit und Prüfung der Handelsfuchsin 965.
 Eigenschaften des Pararosanilins und Rosanilins, sowie ihrer Salze 966.
 Chemisches Verhalten des Rosanilins, resp. Pararosanilins 966.
 Paraleutamin 967.
 Verwendung und Production des Fuchsin 967.
 Rosanilinsulfonsäuren, Säurefuchsin, Säurerubin, Fuchsin S 968.
 Alkylderivate des Rosanilins und Pararosanilins 969.
 Methylderivate der Rosaniline 969.
 Hofmann's Violet 969.
 Jodgrün 970.
 Methylviolett 970.
 Chloranilviolett 971.
 Hexamethylpararosanilin 972.
 Auramin 972.

Benzylviolette 972.
 Methylgrün, Lichtgrün 973.
 Phenylderivate der Rosaniline 974.
 Anilinblau, bleu imperial, bleu de Lyon 974.
 Darstellung von Grünstichblau, Triphenylrosanilin 974.
 Darstellung von Rothstichblau 975.
 Wasserlösliches Blau oder Alkaliblau 976.
 Triphenylrosanilinmonosulfonsäure 976.
 Triphenylrosanilindisulfonsäure 976.
 Diphenylaminblau 977.
 Sulfonsäuren des Diphenylaminblaus 978.
 Farbstoffe aus Methyl- und Benzylbiphenylamin 978.
 Methylbiphenylaminblau 978.
 Benzylbiphenylamin, Alaligrün, Viridin 979.
 Bittermandelölgrün, Malachit-, Victoria-, Solid-, Benzylgrün 979.
 Helvetiagrün 981.
 Aldehyd- oder Aniligrün 982.

B. Phenolfarbstoffe 982.
 I. Zwischenproducte.
 Phenol 982.
 Anisol, Phenetol 983.
 Amidoanisol, Amidophenetol 983.
 Phenolsulfonsäure 983.
 Dyoxyphenole, Dioxybenzole 983.
 Resorcin 983.
 Dioxyphenole 984.
 Pyrogallussäure, Pyrogallol 984.
 Kresole 985.
 Orcin 985.
 Chinon 985.
 Tetrachlorchinon, Chloranil 985.
 Chinonchlorimid 986.

II. Endproducte.
 Pikrinsäure, Trinitrophenol 986.
 Dinitrophenolsulfonsäuren 987.
 Aurin und Rosolsäure 987.
 Päonin 989.
 Phtaleine 989.
 Phtalsäure 990.
 Phenolphthalein 991.
 Fluorescein 992.
 Eosin 992.
 Methyleosin, Primerose, Erythrin 993.
 Tetrahydrofluorescein, Erythrocin 993.
 Aureosin, Gallein, Coerulein 993.

C. Naphthalin und Abkömmlinge desselben 994.
 Naphthalin 994.
 Naphthole, α - und β -Naphthol 995.
 Sulfonsäuren und Nitroderivate der Naphthole 996.
 α -Naphtholsulfonsäure 996.
 Dinitro- α -Naphtholsulfonsäure, Naphtholgelb S 997.
 Dinitro- α -Naphthol, Naphthalin-, Manchester-, Martinsgelb 997.
 Sulfonsäuren des β -Naphthols 997.
 β -Naphtholmonosulfonsäuren 997.
 β -Naphthol- α -Sulfonsäure 998.
 β -Naphthol- β -Sulfonsäure 998.
 β -Naphtholdisulfonsäuren 998.
 Naphthylamine, Amidonaphthaline 998.
 α -Naphthylamin 998.
 α -Naphthylaminisulfonsäure, Naphthionsäure 999.
 β -Naphthylamin 999.

D. Azofarbstoffe 1000.
 I. Vom Azobenzol sich ableitende Farbstoffe 1003.
 Amidoazobenzol, Anilinsgelb 1003.
 Amidoazobenzolsulfonsäure, Echthgelb, Säuregelb 1004.
 Phenylamidoazobenzol, Tropäolin O O 1004.
 Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure, Goldorange, Helianthin 1004.
 Diamidoazobenzol, Chrysoidin 1005.
 Triamidoazobenzol, Phenylbraun, Besubin, Manchesterbraun 1005.
 Dyoxyazobenzolsulfonsäure, Tropäolin Y 1006.
 Dyoxyazobenzolsulfonsäure, Chrysoin, Tropäolin O 1006.

II. Abkömmlinge des Azonaphthalins und Azophenyl-naphthyls 1006.
 α -Azonaphthalin 1007.
 β -Dyoxyazonaphthalin 1007.
 Dyoxyazonaphthalinsulfonsäure, Echthroth, Rocelin, Rauracienne 1007.
 Naphtholazobenzolsulfonsäure, Naphtholorange, Tropäolin O O O 1007.
 Ponceau 3 G 1008.
 Anisoloroth 1008.
 Orangegelb 1008.
 Coccinin 1008.

Ponceau R 1008.
 Ponceau R R 1009.
 Bordeaux R 1009.

III. Disazofarbstoffe 1009.
 Bibricher Scharlach 1009.
 Croceinscharlach 1010.

IV. Tetraazofarbstoffe 1011.
 Congoroth 1012.
 Anhang zu den Azofarbstoffen. Induline und Safranine 1012.
 Induline 1012.
 Azodiphenylaminblau 1012.
 Phenylirte Induline, Nitrogrüne 1013.
 Magdalaroth, Naphthalinroth 1013.
 Safranin und zugehörige Verbindungen 1013.
 Mauvein 1015.
 Toluylenblau 1016.
 Toluylenroth 1016.
 Indophenole 1016.
 Indophenol, Naphtholblau 1017.
 Phenolblau 1017.
 Anhang: Methylblau und ähnliche Farbstoffe 1018.
 Methylroth 1019.
 Anilinschwarz 1020.

E. Anthracenfarbstoffe 1020.
 I. Zwischenproducte 1020.
 Anthracen 1020.
 Technische Darstellung 1021.
 Werthbestimmung 1024.
 Abkömmlinge des Anthracens 1025.
 Dichloranthracen 1025.
 Anthracensulfonsäure 1025.
 Anthrachinon 1025.
 Technische Darstellung des Anthrachinons 1026.
 Abkömmlinge des Anthrachinons 1027.
 Anthrachinonmonosulfonsäure 1028.
 Anthrachinondisulfonsäure 1028.

II. Endproducte 1030.
 Alizarin und zugehörige Farbstoffe 1030.
 Alizarin, Dyoxyanthrachinon 1031.
 Technische Darstellung des Alizarins 1032.
 Salze des Alizarins 1035.
 Isomere des Alizarins 1036.
 Anthraflavinsäure.
 Isoanthraflavinsäure.
 Anthrarufin.
 Chrysoin.
 Chinizarin.
 Trioxyanthrachinone, Purpurine 1036.
 1. Alizarin mit Gelblich 1037.

Flavopurpurin.
 Ispurpurin.
 2. Purpurin 1038.
 Production des Alizarins 1038.
 Technisch wichtige Abkömmlinge des Alizarins 1039.
 Alizarinsulfonsäure 1039.
 Alizarincarmin 1039.
 Nitroalizarin 1039.
 Alizarinorange 1039.
 Alizarinblau 1040.
 Anthrachinolin 1041.
 Anhang: Chinolinfarbstoffe 1041.
 Chinolin 1041.
 Chinolinroth 1041.
 Chinolingelb oder Chinalingelb 1042.
 Cyanin 1042.
 Flavavinin 1042.
 Schluß 1043.

Antimon.
 S. 1043.

Geschichtliches 1043.
 Vorkommen 1045.
 1. Grauspießglanz 1045.
 2. Antimonblütze 1048.
 Antimonocher.
 Cervantit.
 Stibilit.
 3. Rothspießglanz 1049.
 Sonstige Antimonminerale 1049.
 Antimonproduction 1049.
 Probiere der Antimonerze 1050.
 Metallurgische Behandlung der Antimonerze 1054.
 A. Darstellung von Antimonium crudum durch Auslaugern des Schwefelantimons 1054.
 1. Saigern in Töpfen bei freiem Feuer 1055.
 Beispiele: Wolfsberg, Magurta, Sicilien.
 2. Saigern in Töpfen oder Röhren in Flammöfen 1056.
 a) Bei discontinuirlichem Betriebe 1057.
 Beispiele: La Vincoulm, Banya.
 b) Bei continuirlichem Betriebe 1057.
 Beispiele: Malbosc.
 Saigerrückstände 1060.
 Eigenschaften des Antimonium crudum 1060.
 Anwendung 1061.
 B. Darstellung von Rohantimon (Regulus Antimonii) 1062.
 Arbeitsmethoden.
 I. Darstellung des metallischen Antimons aus Antimonium crudum 1063.

1. Zerlegung des Antimonium crudum durch combinirte Oxydations- und Reductionsprocesse (Röstreductionsarbeit) 1063.
 2. Zerlegung des Antimonium crudum durch Präcipitationsmittel (Niedererschlagsarbeit) 1064.
 a) Tiegelerschmelzen 1065.
 Beispiele: Nach Berthier. Nach Liebig. Zu Magurta.
 b) Flammofenschmelzen 1065.
 Beispiele: Linz. Schleich. Mais.
 II. Darstellung des metallischen Antimons aus Erzen 1067.
 Auf nassem Wege nach Smith und Hargreaves 1067.
 Auf trockenem Wege 1067.
 1. Flammofenschmelzen 1067.
 Beispiele: Septèmes u. Vouc. Canada.
 2. Schachtelbetrieb 1070.
 Beispiele: Vouc, Septèmes. Banya, Oafland. Hering's Verarbeitung von Saigerrückständen.
 3. Tiegelerschmelzen 1071.
 Beispiele: Enthoven's Lead Works. Casparische. Riptauer Werke.
 C. Raffination des Regulus Antimonii 1072.
 1. Tiegelraffination 1073.
 Nach Wöhler. Meyer. Liebig und Benjsh. Schiel. Berzelius. Muspratt. Wagner. Zu Septèmes. Stephanshütte.
 Chemisch reines Antimon 1075.
 2. Flammofenraffination 1076.
 Hering's Flammofen 1076.
 Beispiele: Milechau. Banya. Oberungarn.
 Metallisches Antimon. Eigenschaften 1079.
 Amorphes, explosives Antimon 1083.
 Nachweis von Antimon in organischen Substanzen 1084.

Prüfung des Antimons auf Verunreinigungen 1084.
 Anwendung 1086.
 Antimonpräparate 1086.
 Legirungen 1088.
 Verbindungen 1088.
 Antimonoxyd (Antimontrioxyd, antimone Säure, Antimonigäure-Anhydrid) 1089.
 Darstellung 1090.
 Eigenschaften 1092.
 Prüfung 1093.
 Salze 1094.
 Verhalten gegen Reagentien 1094.
 Anwendung 1096.
 Spießglanz- oder Antimonglas, Vitrum Antimonii 1097.
 Antimonjäure 1098.
 a) Metantimonjäure 1098.
 b) Pyrantimonjäure 1099.
 Antimonjäuresalze 1100.
 Antimonium diaphoreticum, Stibium oxydatum album 1102.
 Metantimonjaures Antimon, Antimon-tetroxyd, Spießglanzäthe, Antimonweiß 1103.
 Unterscheidung der verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons 1104.
 Antimonwasserstoff 1105.
 Dreifach-Chlorantimon, Antimontrichlorid, Antimonchlorür 1106.
 Flüssige Spießglanzbuter, salzjaures Dreifach-Chlorantimon, Butyrum Antimonii liquidum, Stibium chloratum solutum 1108.
 Antimonoxychlorid, Chlorantimon-Antimonoxyd, Magarothypulver 1110.
 Fünffach-Chlorantimon, Antimonchlorid, Antimonpentachlorid 1111.
 Dreifach-Schwefelantimon, Antimontrisulfid, Stibium sulfuratum nigrum 1112.
 Kermes minerale 1115.
 Antimonzinnober 1121.
 Spießglanzleber, Hepar Antimonii 1125.
 Metall-, Antimon- oder Spießglanzsafran 1125.
 Fünffach-Schwefelantimon, Antimonpentasulfid, Antimonsuperulfid, Goldschwefel, Sulfur Stibiatum aurantiacum 1126.
 Schwefelsalze d. Antimons 1133.
 Bestimmung und Trennung des Antimons 1133.
 a) Von den Alkalien 1133.
 b) Von den Erden 1134.
 c) Von den Schwermetallen 1141.

Trennung der Metalle der Antimongruppe 1142.
 a) Alleinige Anwesenheit von Antimon 1142.
 β) Antimon und Arsen 1142.
 γ) Antimon und Zinn 1143.
 δ) Antimon, Zinn und Arsen 1144.
 e) Antimon, Arsen, Zinn, Gold und Platin 1146.
 d) Antimonoxyd und Antimonjäure 1146.
 Analyse von Erzen und Präparaten 1147.
 Grauspießglanz 1147.
 Antimonzinnober 1148.
 Weißmetalle 1148.

Arsen.
 S. 1149.

Geschichtliches 1149.
 Vorkommen des Arsens 1149.
 1) Gediegen Arsen, Scherbenkobalt, Fliegenstein, Rapskobalt 1149.
 2) Arsenies, Rißpikel, Gifties, Arsenopyrit 1151.
 3) Arsenitalkies, weicher Gifties, Arsenkies 1153.
 4) Nickel-, Kobalt- und Zinnerze, Schwefelkies 1154.
 5) Arsenrückstände der Anilinfabriken 1155.
 Sonstige Vorkommnisse 1155.
 Docimastische Proben 1156.
 Arsenitalkien 1156.
 Metallisches Arsen 1157.
 Darstellung im Großen 1157.
 1) Aus gediegen Arsen 1157.
 2) Aus Arsenies und Arsenitalkies 1157.
 3) Aus arseniger Säure 1158.
 4) Aus Arsenrückständen der Anilinfabriken 1159.
 Eigenschaften 1159.
 Anwendung 1161.
 Verbindungen 1162.
 Arsenige Säure, weicher Arsenit, Arsenigsaureanhydrid, Acidum arsenicosum 1162.
 I. Gewinnung der arsenigen Säure aus Erzen 1163.
 A. Röftung der Erze und Condensation der arsenigen Säure 1163.
 1) Röstflammen 1163.
 2) Röstflammen mit directer Feuerung 1166.
 3) Röstflammen mit Gasfeuerung 1166.
 Condensation der Dämpfe, Giftthürme 1168.
 B. Raffination des Arsenitmehl 1169.

II. Gewinnung von arseniger Säure aus Rückständen der Anilinfarbenfabrikation 1170.

III. Sonstige Darstellungsmethoden 1171. Eigenschaften 1171. Reactionen der Lösungen 1175. Giftwirkung 1177. Gegengifte 1180. Arsenigsaure Salze 1181. Anwendungen 1182.

Arsen Säure, Arsen Säureanhydrid 1185. Vorkommen 1185. Darstellung 1185.

1) Oxydation arseniger Säure mit Salpetersäure 1185. 2) Oxydation arseniger Säure mittels Chlor und Brom 1188.

Regeneration der Arsen Säure aus Fuchsinrückständen 1188.

Eigenschaften 1189. Arsen saure Salze 1191.

Verhalten gegen Reagentien 1192.

Anwendung 1194.

Schwefelarsen 1194. A. Realgar, Sandarach, Arsenrubin, rothe Arsenblende, Raufschroth, rothes Arsen Glas 1194.

Darstellung des Realgars im Großen 1195.

- 1) Durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel- und Arsenkies 1195.
- 2) Durch Erhitzen von Arsenkies mit Schwefel 1197.
- 3) Durch Schmelzen von Arsenmetall mit Schwefel 1197.
- 4) Durch Erhitzen von arseniger Säure mit Schwefel 1197.

Eigenschaften, Anwendung 1198.

B. Raufschgelb, Auripigment, Opermert, gelbes Arsen Glas, Arsen trijulfid 1198. Vorkommen, Darstellung 1199.

Eigenschaften, Anwendung 1200.

C. Arsen superjulfid, Pentajulfid, Sulfarsensäure 1201.

Arsenwasserstoff 1201.

Darstellung 1201. Eigenschaften 1202.

Fester Arsenwasserstoff 1204. Nachweis des Arsens als Arsenwasserstoff im Marsh'schen Apparate 1205.

Arsenchlorid, Arsen trichlorid 1209.

Nachweisung und Bestimmung des Arsens 1210.

- 1) Qualitativer Nachweis 1210. Zerstörung organischer Substanz bei Vergiftungen 1211.
- 2) Quantitative Bestimmung 1213.

- a) Als Arsen trijulfid 1214.
- b) Indirecte Bestimmung aus dem Schwefelgehalt des Arsen trijulfids 1214.
- c) Als arsen saures Ammonium-Magnesium 1216.
- d) Als arsen saures Uran 1217.
- e) Als arsen saures Silber 1217.
- f) Maßanalytisch mit Jod 1218.

Trennung des Arsens von anderen Körpern 1219.

- a) Von den Alkalien 1219.
- b) Von Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd 1219.
- c) Von Magnesia, Thonerde, Chromoxyd, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink 1220.
- d) Von den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, aber in Schwefelammonium unlöslich sind 1220.
- e) Von den Metallen, welche als Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind 1221.
- f) Arsenige Säure neben Arsen Säure 1222.

Analyse von Erzen, Hütten- und Kunstproducten 1222. Arsenkies u. Arsenkies. Gediegen Arsen. Schrot, Hagel. Fuchsin.

Arsenige Säure neben Arsen Säure 1222.

Analyse von Erzen, Hütten- und Kunstproducten 1222. Arsenkies u. Arsenkies. Gediegen Arsen. Schrot, Hagel. Fuchsin.

Asphalt.
S. 1223.

I. Eigentliches Asphalt 1223. Vorkommen 1224.

- 1) Syrien.
- 2) Trinidad.
- 3) Cuba.
- 4) Bechelbronn.
- 5) Dag.
- 6) Melan-Asphalt.
- 7) Bentheim.

Zusammensetzung 1226.

II. Asphaltstein 1231.

- a) Mit Asphalt durchdrungene Sande und Sandsteine 1231. Vorkommen 1231. Hölle, Schwabweiler, Bechelbronn, Lobjann, Seyffel.
- b) Kaltige und dolomitische Asphalt-Gesteine 1231. 1) Traversthäl im Canton Neuenburg.

- 2) Seyffel oder Pyrimont, Dep. de l'Alin.
- 3) Limmer bei Hannover.
- 4) Wintzenberg b. Holzen.
- 5) Injel Brazza.
- 6) Morowizza b. Sebenico.
- 7) Porto Wandolo.

Verwendungen des Asphalts 1234. Gekochter Asphalt 1235.

- 1) Gewinnung des Bergtheers, Goudron 1235.
- 2) Darstellung d. Asphaltkittes, Mastix 1236.
- 3) Ausführung des Belages von Trottoirs und dergl. 1236. Asphalt-Beton 1238. Gewalzte oder comprimierter Asphalt 1239. Verwendungen der verschiedenen Arten des Asphalts 1242.

Sonstige Verwendungen des Asphalts 1242. Künstlicher Asphalt 1243.

Baryum.
S. 1245.

Geschichtliches 1245. Vorkommen 1245.

Baryummetall, Darstellung u. Eigenschaften 1246.

Verbindungen 1248. Baryumoxyd, Baryt, Aetzbaryt 1250.

Barythydrat, Baryumoxydhydrat, Baryumhydroxyd 1250.

Darstellung. 1) Aus löslichen Baryumsalzen 1252.

2) Aus Schwefelbaryum 1252.

3) Aus kohlen saurem Baryum 1255.

Baryum superoxyd, Baryum hyperoxyd 1257. Schwefelbaryum 1258.

Baryumsalze oder Barytsalze 1262. Chlorbaryum, Baryumchlorid 1263.

Darstellung. 1) Aus Witherit u. Salzsäure 1263.

2) Aus Schwefelbaryum und Salzsäure 1264.

3) Aus Schwerspath, Kohle und Metallchloriden 1265.

Schwefel saures Baryum, schwefel saurer Baryt, Baryum sulfat 1267.

Natürliches Vorkommen als Schwerspath 1267.

Darstellung. Permanentweiß, Blanc fixe 1268.

Kohlen saures Baryum, kohlen saurer Baryt, Baryum carbonat 1271.

Salpetersaures Baryum, salpetersaurer Baryt, Baryum nitrat 1272.

Chrom saures Baryum, Baryum monochromat, gelber Ultramarin, Gelbin, Barytgelb, Steinbuhlgelb 1272.

Mangan saures Baryum, Baryummanganat, Mangan grün, Rasseier Grün, Rosenstiehl's Grün 1273.

Quantitative Bestimmung des Baryts 1273.

Als schwefel saures Baryum 1273.

Als Kieselfluorbaryum 1273. Trennung: Von Blei. Von Kalk.

Von den alkalischen Erden.

Beryllium (Glycium).
S. 1275.

Geschichtliches 1275. Vorkommen 1275.

Als Beryll. Smaragd. Eder Beryll, orientalisches Aquamarin. Gemeiner Beryll. Chrysoberyll.

Phenakit. Eufas. Gelbin. Leutophan.

Beryllium, Darstellung 1277. Berylliumoxyd, Beryllerde 1278.

Berylliumoxydhydrat 1279. Berylliumsalze 1279. Berylliumchlorid 1280.

Berylliumjodid 1280. Berylliumbromid 1280.

Schwefelberyllium 1280. Schwefel saures Beryllium 1281.

Salpetersaures Beryllium 1281. Kohlen saures Beryllium 1281.

Phosphor saures Beryllium 1281.

Trennung und Bestimmung der Beryllerde 1281.

Bier.
S. 1283.

Definition 1283. Geschichtliches 1284.

Physiologische Bedeutung 1285. Die Bierfabrikation 1286.

Erster Abschnitt. Die Rohmaterialien. 1. Das Wasser 1286.

Anforderungen an die Qualität des Wassers 1286.

Regenwasser 1287. Grundwasser 1288.

Verunreinigungen des Grundwassers durch benachbarte Gewerbebetriebe 1288.

Flußwasser 1289. Verunreinigung durch städtische Abfallstoffe 1289.

Filtration 1289.

2. Das Malz 1290.
Bedeutung des Malzes für den Brauer 1290.
Fabrikmalzerei 1290.
Rohmaterial 1291.
Kennzeichen für die Beschaffenheit der Gerste 1291.
Keimfähigkeit, Keimapparate 1293.
Bereitung des Malzes 1294.
- I. Das ältere Verfahren der Malzbereitung 1295.
- 1) Vorbereitung des Getreides 1295.
Sieb- oder Sortirmaschinen 1296.
Waschmaschinen 1298.
Transportvorrichtungen 1300.
- 2) Das Quellen oder Weichen 1300.
Der Quellstock 1301.
Einfluß der Temperatur und der Beschaffenheit des Wassers auf das Quellen 1302.
Wechsel des Wassers und Lüften 1302.
Kennzeichen der Quellreife 1303.
Substanzverlust u. Volumveränderung beim Quellen 1304.
- 3) Das Waschen oder Reimen 1304.
Die Malztempe 1304.
Bayerische Methode des Malzens 1306.
Kennzeichen hinreichender Keimung 1308.
Moderne oder Wiener Methode des Malzens 1308.
Schwelmboden 1309.
- 4) Das Darren oder Dörren des Malzes 1310.
Zweck des Darrens 1310.
Einrichtung der Darren 1310.
Die Darrofläche 1311.
a) Rauch- oder niederländ. Darren 1312.
b) Luftdarren 1313.
c) Dampfdarren 1323.
Bearbeitung des Malzes auf der Darre 1323.
Mechanischer Wendeapparat von v. Schlemmer 1324.
Andere Constructionen siehe 1334.
Leistung der Darre 1324.
Temperatur beim Darren 1325.
Nuzen des Malzes 1326.
Malzpußmaschinen 1327.
- II. Neuerungen der Malzbereitung 1330.
- A. Neuerungen im Keimproceß 1330.
Galland's pneumatische Malzerei 1330.
Böldner's Verfahren 1331.
- Wendeapparate von Heinerkopf, Grub, Mautner, Marthoff, Golay, Gruber, Schnell, Bögeli 1331.
Continuirlich arbeitende Apparate 1332.
Gecmen's Apparat 1332.
Apparat von Böttger, Steineder, Quiri, Kahdena, Lohse, Bernick 1334.
- B. Neuere Darrconstructionen 1334.
Malzwender 1334.
Overbed's Darre 1335.
Darre der Maschinenfabrik Germania 1338.
Sonstige Darren 1338.
Chemische Statik der Malzbereitung 1338.
Untersuchung des Malzes 1340.
a) Bestimmung der diastatischen Kraft 1340.
b) Bestimmung der Extractausbeute 1342.
1) Proportionalitätsmethode 1343.
2) Methode aus zwei Filtraten 1344.
Tabelle zur Ermittlung d. Extractgehaltes aus dem specifischen Gewicht nach G. Schulze 1346.
3. Der Hopfen 1352.
Bestandtheile 1352.
Productionsorte 1352.
Trocknen 1353.
Hohenheimer Darre 1353.
Englische Darre 1354.
Nürnberg's Darre von Puscher-Kämmerer 1356.
Verpacken 1357.
Beurtheilung der Qualität des Hopfens 1358.
Conservirung 1359.
Hopfenextracte 1360.
Chemische Bestandtheile 1360.
Aetherisches Hopfenöl 1360.
Hopfenbitterstoff, Hopfenbittersäure, Lupulinsäure 1360.
Untersuchungen von: Lermer 1361.
Isleib 1361.
Bungener 1361.
Hopfenharz 1363.
Hopfengerbsäure 1363.
Untersuchungen von: Wagner 1363.
Etti 1363.
Sonstige Bestandtheile: Trimethylamin, Neurin, Asparagin, Hopsin 1364.
Werthschätzung d. Hopfens nach Prior 1364.
- Botanische und chemische Untersuchung nach Zetterlund 1366.
Bedeutung des Hopfens für die Brauerei 1367.
- Zweiter Abschnitt.
Der Brauproceß 1367.
- I. Gewinnung der Würze 1368.
- Malzmühlen 1369.
Rheinische Schrotmühle 1369.
Belgische Schrotmühle 1370.
Schrotmühle mit Meß- oder Wägevorrichtung von Kleyer und Beck 1372.
Desgl. von Riedinger und von Engelhardt 1374.
Das Einsteigen und Einmaischen des Schrots 1374.
Maischmethoden 1375.
Maischutenfilien 1376.
a) Die Braupanne 1376.
Offene Pfanne mit Doppelfeuerung 1377.
Geschlossene Pfanne mit Rührwerk und Condensator 1381.
b) Der Maischbottich 1382.
Vormaischapparate 1388.
1) Von Steel 1389.
2) Von Harris 1389.
3) Von Bölkner 1392.
c) Der Läuterbottich 1393.
Treberaufschadmashine 1394.
Combinirter Maisch- und Läuterapparat von Bölkner 1395.
Die Treber 1401.
Trebertrockenmaschinen 1402.
- Die Maischmethoden 1402.
1. Infusionsverfahren 1402.
2. Decoctionsverfahren 1403.
a) Münchener Braumethode 1403.
b) Augsburger Methode oder Brauen auf Say 1406.
c) Fränkische Methode 1408.
Vergleichung der bayerischen Methoden 1409.
d) Böhmisches Verfahren 1411.
e) Griesmayer's Patent-Maischverfahren 1412.
- f) Tillmann's Patent-Maischverfahren 1412.
g) Zimmer's Patent-Maischverfahren 1413.
- Gewinnung der Würze mit Malzjurrogat 1413.
Kartoffel-Malz 1414.
Reis-Gersten-Malz 1417.
Maisbier 1417.
Maltojebier 1418.
- II. Das Kochen und Hopfen der Würze 1419.
Die Braupanne 1419.
Dampfkoche 1422.
Ausführung des Kochens 1423.
Menge d. Hopfens 1424.
Art des Zusatzes des Hopfens 1425.
Angebliche Hopfenjurrogate 1426.
Dauer des Kochens 1426.
- III. Das Köhlen der Würze 1426.
Der Hopfenseiger 1427.
Das Kühlschiff 1428.
Der Mittrailleusenfühler 1431.
Theisen's Flächenfühler 1433.
- IV. Die Gährung der Würze 1435.
- A. Untergährige Biere 1438.
Gährraum 1439.
Brainard's oberirdische Eislagerung 1440.
Eismaschinen 1442.
Ausführung der Gährung 1442.
Bottichfühlung durch Eisschwimmer oder Eiswasser 1443.
Herführen und Aufziehen der Hefe 1444.
Erscheinungen d. Hauptgährung 1445.
Jungbier, grünes Bier 1446.
Fassen des Jungbieres 1446.
Abwässern der Hefe 1447.
Verbesserung der Hefe durch Salicylsäure 1447.
Nachgährung 1447.
Lagerfässer 1448.
Nuzen der Fässer 1448.
Pichmaschinen 1449.
Lagerfässer 1450.
Selbstgährung 1453.
Uebersicht der wichtigsten Braumethoden untergähriger Biere 1453.
- B. Obergährige Biere 1454.
- V. Conservirung des Bieres 1459.
Bedingungen der Conservirung 1459.
Eistransport 1460.
Alkoholistren 1461.

Antiseptische Mittel,
Salicylsäure 1462.
Pasteurisirten 1462.
Anlage einer Brauerei
1465.
Beispiel einer Brauerei-
anlage für eine Pro-
duction von jährlich
30 000 hl Bier 1468.
Anlage einer Brauerei von
größten Dimensionen
1476.

Dritter Abschnitt.

Untersuchung des Bieres
1477.

1. Specifisches Gewicht
1477.
2. Extractrest 1477.
3. Alkoholgehalt 1477.
4. Extractgehalt d. Stamm-
würze 1478.
5. Wirklicher Vergährungs-
grad 1478.
6. Maltoje 1478.
7. Dextrin 1478.
8. Sticstoff 1478.
9. Säure 1478.
10. Niche 1478.
11. Phosphorsäure 1479.
12. Schwefelsäure 1479.
13. Chlor 1479.
14. Glycerin 1479.
15. Hopfenurrogate, Bitter-
stoffe, Alkaloide 1479.
Brcin.
Colchicin.
Lupulin.
Colocynthin.
Strychnin.
Vikrotoxin.
Aloe.
Abpyntin.
Gentipitrin.
Quajfin.
Menyanthin.
Vitrinsäure.
16. Schwefel. Salze 1481.
17. Salicylsäure 1481.

Methoden zur Beurtheilung des
Bieres 1481.

Anhang.

Statistisches 1482.
Vestuerung in den ver-
schieden Ländern
1482.
Bierproduction 1484.

Blei.

S. 1485.

Geschichtliches 1485.
Vorkommen 1487.

1. Bleiglanz 1487.
2. Bleipath, Weißbleierz,
Bleierden 1489.
Schwarzbleierz 1490.
3. Bleivitriol, Anglesit
1491.
4. Pyromorphit, Grün-
bunt-, Braunbleierz
1491.
Mimetesit 1491.
Polysphärit.

Miesit.

Rüffierit.

Geduphan.

5. Gelbbleierz, Wulfenit,
Bleigelb, Molybdän-
bleispath 1491.

6. Rothbleierz, Krovoit,
Kallochrom 1492.

Bleiproduction 1492.

Probiren der Bleierze
1492.

I. Trockene Bleiprobe
1494.

A. Bei geschwefelten Blei-
verbindungen 1494.

1. Bei Abwesenheit oder
sehr geringem Gehalt
an fremden Schwefe-
lungen 1494.

a) Proben ohne Zu-
schläge in Eisengefäßen
1502.

a) Probe in eisernen
Schalen 1502.

β) Probe in eisernen
Tiegeln 1503.

b) Proben mit Zuschlä-
gen 1503.

a) Probe in eisernen
Tiegeln mit schwar-
zem Fluß 1503.

β) Probe in Thon-
tiegeln mit schwar-
zem Fluß u. Eisen
1504.

γ) Oberharzer Pot-
aschenprobe in Thon-
tiegeln 1506.

2. Bei Anwesenheit von
viel fremden Schwefelungen 1506.

a) Röstprobe 1507.

b) Probe mit Schwefel-
säure 1508.

3. Bei Anwesenheit von
sehr viel erdigen Bei-
mengen 1509.

B. Oxydirte Bleierze und
Hüttenproducte 1509.

1. Durch Schmelzen mit
Reductionsmitteln
1509.

2. Durch Schmelzen mit
Reductionsmitteln u.
Eisen 1510.

II. Rasse Bleiprobe 1510.

1. Gewichtsanalytische Me-
thoden 1510.

Electrolytische Methode
1511.

2. Maßanalytische Metho-
den 1511.

Bleigewinnungsmetho-
den 1512.

I. Verarbeitung von
Bleiglanz 1512.

A. Der Bleiglanz enthält
gar keine oder wenig
fremde Schwefelungen
u. Erden, namentlich
keine oder wenig Kie-
felsäure 1512.

B. Der Bleiglanz enthält,
neben mehr oder we-

niger Erden, keine oder
nur wenig fremde
Schwefelungen 1513.

C. Der Bleiglanz enthält,
neben mehr oder we-
niger Erden, viel
fremde Schwefelungen
1514.

Bleihüttenproducte 1515.

A. Werkblei 1515.

B. Bleisteine, Bleileche 1518.
Bleisteinschlacken 1522.

C. Bleispeisen 1523.

D. Bleierz- oder Bleischlich-
schladen 1523.

1. Bleischladen v. Flamm-
und Herdofenbetriebe
(Gefräg, Rückstand)
1523.

2. Bleisilicatschlacken vom
Schachtosenbetriebe
1524.

E. Ofenbrüche 1532.

F. Bleirauch, Flugstaub,
Fluggestäubte, Hütten-
rauch, Hüttenrauch
1533.

1. Gase 1533.

2. Dämpfe 1533.

3. Pulverförmige Körper,
Flugstaub 1533.

a) Unschädlichmachung
der schwefligen Säure
1535.

b) Verdichtung von
dampförmigen Sub-
stanzen 1537.

c) Abscheidung des
Flugstaubes 1538.

G. Geschur u. Gefräg 1539.

H. Gichtgase aus Schachtöfen.
1540.

Bleigewinnungsprocessse.

A. Gewinnung von Blei in
Flamm- und Herdöfen
aus Bleiglanz, welcher
wenig oder gar keine
fremden Schwefelungen
und Erden, namentlich
keine oder wenig Kie-
felsäure enthält (Röstreac-
tionsprocessse) 1541.

I. Röstreactionsprocessse
in Flammöfen 1541.

Chemische Vorgänge
1542.

Durch Anwesenheit
schädlicher Stoffe be-
dingte Modificationen
1545.

1. Normale Processse 1546.

a) Keine Flammofen-
processse 1546.

a) Kärnthner-Proceß
1546.

β) Englischer od. Flint-
shireproceß 1548.

b) Combinirter Flamm-
und Schachtosenproceß
1550.

Tarnowitz, Frie-
drichshütte 1550.

Walter Chroned-
hütte 1552.
Vertusola 1552.

2. Abnorme Processse 1552.
a) Kiefelsäurehaltige Erze
1552.

a) Erze mit bis 7 Proc.
Kiefelsäure (franz.,
bretagner, poul-
laouener Proceß)
1553.

β) Erze mit mehr als
7 Proc. Kiefelsäure
(cornwaller Proceß)
1554.

b) Erze mit fremden
Schwefelmetallen (bel-
gischer Proceß) 1554.

II. Röstreactionsprocessse
in Herdöfen 1556.

1. Schottische Herdarbeit
mit discontinuirlichem
Betriebe bei kaltem
Gebläsewind 1558.

2. Nordamerikanische Blei-
herdarbeit mit conti-
nuirlichem Betriebe
bei heißem Gebläse-
wind (Kesselfen) 1559.

B. Gewinnung von Blei in
Schachtöfen aus Blei-
glanz, welcher Erden,
namentlich Kiefelsäure,
und mehr oder weniger
fremde Schwefelungen
enthält 1559.

Vergleichung des Schacht-
ofen- und Flammofen-
betriebs 1560.

Construction der Schacht-
öfen 1560.

Tiegelöfen 1562.

Spuröfen 1563.

Bleibrunden, automa-
tischer Abstich 1564.

Sumpfofen 1564.

Unterscheidung der Ofen
nach ihrer inneren Ge-
stalt 1566.

1. Ofen mit geraden
Wänden 1566.

a) Mit prismatischem
Querschnitt 1566.

Älterer Unterharzer
Sumpfofen 1566.

b) Mit rundem Quer-
schnitt 1567.

Castilianischer Ofen
1567.

2. Ofen mit nach oben zu-
sammengezogenem
Schacht 1568.

Vogl's Ofen 1568.

3. Ofen mit nach oben er-
weitertem Schacht
1568.

a) Raßhetteofen 1568.

b) Pilz'sche oder Rund-
öfen 1570.

Arbeiten beim Schacht-
ofenschmelzen 1573.

1. Gattiren 1573.

2. Beschneiden 1573.

3. Zumachen oder Zustellen
des Ofens 1574.

- 4. Abwärmen und Anblasen d. Ofens 1574.
- 5. Chargiren, Setzen oder Aufgeben von Beschickung und Brennmaterial 1575.
- 6. Arbeiten im Herde 1576.
- 7. Ausblasen und Ausschüren d. Ofens 1576.
- Beurtheilung des Ofenganges 1577.
- 1. Beschaffenheit der Schmelzproducte 1577.
- 2. Beschaffenheit der Rase 1577.
- 3. Beschaffenheit der Gicht 1577.
- Mittel zur Veränderung des Ofenganges 1577.
- Schmelzproducte 1578.
- I. Niederschlagsarbeit 1578.
- Vergleichung der Niederschlagsarbeit und d. Röstreductionsarbeit 1578.
- 1. Oberharzer Niederschlagsarbeit 1579.
- 2. Niederschlagsarbeit auf Atlaschütte in Nevada 1584.
- 3. Niederschlagsarbeit auf Germaniaschütte in Utah 1585.
- 4. Niederschlagsarbeit auf Grant-Vleischmelzwerken zu Denver in Colorado 1585.
- 5. Niederschlagsarbeit in Eichenhochöfen 1585.
- II. Röstreductionsarbeit 1586.
- Weesen des Processes 1586.
- 1. Röstfen der Erze 1587.
- a) In Haufen und Stadeln 1587.
- α) Röstfen in freien Haufen 1588.
- β) Röstfen in Stadeln 1589.
- Chemische Vorgänge b. Röstfen in Haufen und Stadeln 1590.
- b) Röstfen in Schachtöfen 1594.
- Rilsn 1594.
- Gerstenhöfer's Schüttöfen 1595.
- Riesbrenner mit flacher Sohle 1596.
- c) Röstfen in Flammöfen 1596.
- α) Bei discontinuirlichen Betrieben (Krählföfen) 1596.
- β) Bei continuirlichem Betrieben (Fortschauflungsöfen) 1598.
- Einherdiger Fortschauflungsöfen 1600.
- Doppelherdiger Röstfen 1602.
- 2. Reducirendes und solvirendes Schmelzen 1603.

- Beispiele für die Röstreductionsarbeit in Schachtöfen 1605.
- a) Verarbeitung kupferreicherer Erze mit reichlicher Steinbildung 1605.
- α) Rammelsberger Hüttenproceße am Communion-Unterharz 1605.
- a) Bleierverarbeitung zur Julius- und Sophienhütte 1605.
- b) Bleierschmelzen mit melirten Erzen zur Okerhütte 1606.
- β) In Freiberg 1607.
- γ) Zu Stolberg 1610.
- δ) Oberharz (Andreasberg, Altenau) 1611.
- ε) Zu Braubach, Ems 1611.
- b) Verarbeitung sehr kupferarmer Erze mit geringer Steinbildung 1612.
- α) Mechernich an der Eifel 1612.
- β) Pribram in Böhmen 1613.
- C. Gewinnung von Blei aus oxydirten Bleierzen und Hüttenproducten 1613.
- I. Erze 1613.
- 1. Weißbleierz 1613.
- 2. Bleivitriol 1614.
- 3. Bleischlacken 1615.
- II. Hüttenproducte 1615.
- 1. Bleiglätte 1616.
- 2. Abstrich (schwarze Glätte) 1618.
- 3. Bleiischer Herd und Bleischlacken 1621.
- D. Raffination des Bleies 1621.
- 1. Raffination reinerer Bleie 1622.
- a) Durch Abschäumen 1622.
- b) Durch Polen 1622.
- c) Durch Pattinsoniren 1622.
- d) Durch Zincentilberung 1623.
- 2. Raffination unreinerer Bleie 1623.
- a) Durch Saigern 1623.
- b) Durch oxydirendes Schmelzen 1624.
- c) Durch Oxydationsmittel 1624.
- Metallisches Blei 1626.
- Darstellung 1626.
- Eigenschaften 1626.
- Bleikrankheiten 1632.
- Anwendungen 1636.
- 1) Verarbeitung auf mechanischem Wege 1636.
- a) Kunstguß 1636.
- b) Gewehrflugeln 1636.
- c) Bleiblech 1637.
- d) Bleidraht 1639.

- e) Bleiröhren 1640.
- f) Röhren 1642.
- 2) Verarbeitung auf chemischem Wege 1643.
- Bleilegirungen 1643.
- 1. Antimon u. Blei 1643.
- Lettern- oder Schriftgießmetall 1643.
- 2. Arsen und Blei 1647.
- Schrot, Hagel 1647.
- Verbindungen des Bleies 1651.
- Bleioxyde 1651.
- Bleisuboxyd 1651.
- Bleioxyd, Massicot, Bleiglätte 1652.
- Verhalten des Bleioxyds und der Bleisalze zu Reagentien 1655.
- Bleisäureoxyd 1658.
- Bleisuperoxyd, Bleihyperoxyd 1659.
- Mennige, rothes Bleioxyd, Minium 1661.
- 1. Darstellung aus Massicot 1662.
- Brennöfen mit und ohne Kof 1665.
- Muffelöfen 1666.
- Massicotmühlen 1667.
- Kollermühlen 1668.
- Carr's Desintegrator 1668.
- Beispiele der Mennigebereitung 1668.
- Sheffield 1668.
- Schrewsbury 1670.
- Ballycorus-Werke 1670.
- Venedig 1671.
- In Muffelöfen nach Mercier 1671.
- 2. Darstellung aus Bleisalzen 1671.
- Eigenschaften, Prüfung der Mennige 1672.
- Anwendung 1673.
- Erkennung u. Unterscheidung rother Maler- und Anstrichfarben 1674.
- Schwefelblei, Bleisulfid 1675.
- Chlorblei, Bleichlorid 1677.
- Bleioxychloride 1678.
- a) Einfach-Bleioxyd-Chlorblei (Pattinson's Bleiweiß) 1678.
- b) Siebenfach-Bleioxyd-Chlorblei (Casselex, Mineral-, Beroneser-Gelb) 1680.
- c) Dreifach-Bleioxyd-Chlorblei (Turner's Gelb, englisches Gelb) 1680.
- Jodblei, Bleijodid 1680.
- Kohlensaures Blei, Bleicarbonat 1682.
- Bleiweiß 1683.
- Gefährlichkeiten 1683.
- Constitution des Bleiweißes u. Theorie seiner Bildung 1683.
- Darstellungsmethoden 1685.

- A. Darstellung aus metallischem Blei 1691.
- 1. Holländisches Verfahren (Riftlogencalcination) 1691.
- Errichtung der Haufen 1692.
- Abtragen der Haufen 1694.
- Trennung des Bleiweißes von den Platten 1694.
- Zerkleinerung auf Kollermühlen und Desintegratoren 1696.
- Vorrichtungen zur Befreitung des Staubes 1697.
- Vorrichtungen zum Trocknenmahlen von Leesebre & Co. zu Moulins-Lille 1697.
- Raffees Mahlen 1698.
- Rafmühle von Richter zu Königssee 1700.
- Trocknen 1701.
- Verpacken 1702.
- Anreiben mit Oel 1702.
- Darstellungsverfahren d. Fabrit v. Walkers, Parker & Co. 1703.
- 2. Deutsches oder Kammervorverfahren, kärnthner, österreichische Stubencalcination 1704.
- 3. Sonstige Methoden der Bleiweißdarstellung aus metallischem Blei 1710.
- B. Darstellung von Bleiweiß aus Lösungen v. basisch eiffigsaurem Blei (franz. Verfahren) 1713.
- 1. L'hénard's Methode zu Cligny 1713.
- 2. Jouff's Verfahren in St. Denis 1717.
- 3. Verwendung von natürlich vorkommender Kohlenensäure am Laacher See 1720.
- 4. Philipp's Verfahren 1720.
- 5. Sonstige Methoden 1721.
- C. Darstellung von Bleiweiß aus Bleiglätte (englisches Verfahren) 1721.
- D. Sonstige Methoden 1721.
- Eigenschaften, Prüfung und Anwendung des Bleiweißes 1724.
- Erkennung und Unterscheidung weißer Maler- und Anstrichfarben 1725.
- Salpetersaures Blei, Bleinitrat 1727.
- Phosphorsaures Blei, Bleiphosphat 1729.
- Schwefelsaures Blei, Bleisulfat 1730.
- Kieselsaures Blei, Bleisilicat 1733.
- Antimonsaures Blei 1734.
- Reapfelgelb.
- Antimongelb.

Chromsaures Blei, Bleichromat 1735.
 Darstellung des neutralen chromsauren Bleies, Chromgelb 1735.
 Darstellung von basisch-chromsaurem Blei, Chromroth, Chromzinnober, Pesterreicherroth 1740.
 Darstellung von Menge- oder Mischfarben, grüner Zinnober, Chrom-, Del-, Laub-, Rejeda-, Keapelgrün 1742.
 Erkennung und Unterscheidung grüner Maler- und Anstrichfarben 1743.
 Prüfung des chromsauren Bleies 1745.
 Erkennung und Unterscheidung gelber Maler- und Anstrichfarben 1747.
Bestimmung und Trennung des Bleies 1747.
 Nachweisung des Bleies in verschiedenen Stoffen 1747.
 Quantitative Bestimmung des Bleies 1748.
 1. Als schwefelhaftes Blei 1748.
 2. Als Schwefelblei 1749.
 3. Als Bleioryd 1749.
 4. Als metallisches Blei 1750.
 5. Als Bleisuperoxyd 1750.
Trennung des Bleies von den Alkalien, alkalischen Erden, Eisen, Zinn, Nidel, Kobalt, Mangan, Uran 1750.
Trennung von Antimon, Arsen, Zinn, Gold, Platin 1751.
Trennung von Cadmium, Kupfer, Silber, Quecksilber, Wismuth 1751.
 Blei von Silber 1752.
 Blei von Quecksilber 1752.
 Blei von Kupfer 1753.
 Blei von Wismuth 1753.
 Blei von Cadmium 1753.
 Blei von sämmtlichen Metallen der letzten Gruppe 1753.
Analysen von Erzen, Hütten- und Kunstproducten 1754.
 1. Erze 1754.
 Bleiglianz 1754.
 Bleivitriol 1755.
 Grünbleierz 1755.
 2. Hüttenproducte 1756.
 Blei, Werkblei, Frischblei, raffinirtes Blei 1756.
 Hartblei 1756.
 Bleisteine 1756.
 Bleigliatte 1757.
 Bleichladen 1757.
 3. Kunstproducte 1760.
 Bleimeiß 1760.
 Chromgelb und Chromroth 1761.
 Bleijucker 1761.
 Bleisuperoxyd 1762.
 Mennige 1762.

Bleichen u. Zubereitung der Gespinnstfasern.
 S. 1763.
 Eintheilung der spinnbaren und webbaren Fasern 1763.
I. Vegetabilische Fasern 1764.
 Cellulose oder Pflanzenzellstoff 1765.
A. Baumwolle 1770.
 Baumwollsorten 1771.
 Die Baumwollfrucht 1771.
 Die Baumwollfaser 1772.
 Zusammenziehung u. Verhalten gegen chemische Agentien 1774.
Bleichen der Baumwolle 1779.
 Wirkung der Bleichmittel 1779.
 Vorbereitung der Baumwolle für den Bleichproceß 1782.
 Operationen der Baumwollbleiche 1782.
 1. Zeichnen und Gesten 1783.
 2. Sengen 1784.
 Sengmaschine mit Glühplatte.
 Gasfengmaschine.
 Einfluß der Temperatur beim Sengen.
 3. Anfeuchten, Entschlichten und erstes Waschen 1787.
 Waschräder.
 Walzenmaschinen.
 Bottichwäße.
 Stampfen- oder Hammerwaschmaschine.
 4. Das Bäuhen 1792.
 Barlow's Bäuheapparat 1794.
 Pendlebury's Bäuheapparat 1796.
 Scheurer-Roth's Bäuheapparat 1800.
 5. Säurebad 1800.
 6. Bäuhen mit Natron 1801.
 7. Behandeln mit Bleichflüssigkeit 1801.
 Chlorkalk 1802.
 8. Behandlung m. Säuren 1805.
 9. Waschen 1808.
 10. Bäuhen m. Soda 1809.
 11. Säuern 1809.
 12. Waschen 1810.
 13. Entwässern und Trocknen 1810.
 Bringmaschinen 1813.
 Queckschmaschinen 1814.
 Pressen 1814.
 Centrifugen 1814.
 Trockenvorrichtungen 1817.
 14. Appretur 1818.
 Appreturmittel 1820.

Unverbrennliche Stoffe 1822.
 15. Ebnen und Glätten 1823.
 Andere Bleichmittel 1824.
 1. Eau de Javelle und Eau de Labarraque 1824.
 2. Chlorozon, Eau de Boulogne 1825.
 3. Chlormagnesia 1826.
 4. Chlorzinkoryd 1826.
 5. Chlorthonerde 1827.
 6. Wasserstoffsuperoxyd 1827.
 7. Uebermanganjaures Kalium 1830.
B. Leinen 1831.
 Flachß 1832.
 Bestandtheile der Leinpflanze 1834.
 Rosten oder Rotten des Flachßes 1835.
 1. Wasserröste 1836.
 2. Thaurotte 1838.
 3. Künstliche Rotten 1839.
 Verfahren von Schenk 1839.
 Verfahren von Terwangne u. A. 1839.
 Verfahren von Erive 1841.
 Verfahren von Powell 1841.
 Verfahren v. Watt und Buchanan 1842.
 Zusammensetzung und Eigenschaften der Leinenfaser 1843.
Bleichen des Leinens 1845.
 1. Frische Methode mit Kalenbleiche 1846.
 2. Frische Methode ohne Kalenbleiche 1846.
 3. Alte Vieleselder Methode ohne Chlorkalk 1847.
C. Hanf 1847.
D. Sonstige vegetabilische Gespinnstfasern 1848.
 1. Kesselfasern 1848.
 2. Chinagrass 1849.
 3. Jute 1851.
 4. Sunnhanf 1856.
 5. Gambohanf 1857.
 6. Sidafasern 1857.
 7. Asclepiadeenfasern 1857.
 8. Apocynneenfasern 1857.
 9. Bastfasern von Abelmoschus tetraphyllos 1857.
 10. Casalpineenfasern 1857.
 11. Wasse 1858.
 12. Baldwolle 1858.
 13. Neuseelandflachß 1858.
 14. Manihanhaf 1858.
 15. Mosefaser 1859.
 16. Agavenfaser 1859.
 17. Ananassfaser 1859.
 18. Faser der Tillandsia usneoides 1859.
 19. Cocosnußfaser 1859.
II. Animalische Fasern 1860.

A. Wolle 1860.
Wollschweiß 1861.
 Bestandtheile des Wollschweißes 1863.
 Qualität des Wollschweißes 1865.
 Zusammensetzung und Eigenschaften der reinen Wollfaser 1868.
 Zubereitung der Wolle 1871.
 1. Das Sortiren 1871.
 2. Die Wäße 1873.
 Entschweihen und Entjetten 1876.
 3. Das Trocknen 1882.
 Aufarbeitung der Waschlüssigkeiten 1893.
 Aufarbeitung der Schwefelwasser 1894.
 Aufarbeitung der Waschwasser 1898.
 Andere Verfahren zum Reinigen der Wolle 1901.
 Das Einfetten der Wolle 1903.
Bleichen der Wolle 1904.
 Schweflige Säure 1904.
 Hydrochweilige Säure 1908.
 Uebermanganjaures Kalium 1910.
 Wasserstoffsuperoxyd 1911.
 Weißmachen 1911.
Wassergehalt und Conditioniren der Wolle 1912.
 Selbstentzündung der Wolle 1915.
Carbonisiren der Wolle und Kunstwollfabrikation 1915.
B. Seide 1923.
 Der Maulbeerspinner Bombyx mori 1923.
 Der Cocon 1926.
 Das Abhapeln 1927.
 Rohseide 1930.
 Chemische Zusammensetzung der Seide 1932.
 Fibroin 1933.
 Seidenleim 1934.
 Eigenschaften d. Seide 1936.
 Bau der Coconfäden 1937.
 Andere Seidenarten 1938.
 Bombyx Yamamay 1938.
 Bombyx Cynthia 1938.
 Bombyx mylitta 1938.
 Bombyx Faidherbi 1938.
 Hygroscopische Eigenschaften u. Conditioniren der Seide 1940.
Entschälen und Bleichen 1945.
 1. Entschälen 1946.
 2. Soupliren 1948.
 3. Herstellung der Cräs 1949.
Sonstige Bleichmittel 1949.
 Beschweren der Seide 1950.

Untersuchung und Unterscheidung der Gespinnstfasern 1953.

1. Verhalten gegen Farbstoffe 1956.
2. Einwirkung von Metallsalzen 1957.
3. Verhalten gegen Lösungsmittel 1957.
4. Verhalten der Cellulose gegen Reagentien 1958.
5. Verhalten der Interzellularsubstanz 1958.

Quantitative Bestimmung von Baumwolle, Seide und Wolle 1959.

Bor.

S. 1961.

Vorkommen 1961.
Geschichtliches 1962.

Darstellung 1963.

1. Amorphes Bor 1963.
2. Kristallisiertes Bor 1963.

Boraluminium 1964.

Eigenschaften 1964.

Verbindungen des Bors 1968.

Borsäure 1969.

Constitution 1969.

Vorkommen der borjahren Salze 1971.

1. Boronatrocalcit, Mexit, Tiza, Hydroboracit, Gayessin, Borocalcit, Boraxfalk, Tincalcit, afrik. Rhodizit 1971.
2. Boracit 1974.
3. Staßfurtit 1975.
4. Pinnoit 1975.
5. Datholith 1975.
6. Lüneburgit 1976.
7. Tincal, Borax 1976.

Darstellung reiner Borsäure 1977.

Eigenschaften 1977.

Gewinnung der Borsäure 1979.

A. Aus den Solfionen Toscanas 1979.

Zusammensetzung der käuflichen Borsäure 1988.

B. Aus Boronatrocalcit 1989.

C. Aus Staßfurtit 1990.

Anwendung 1990.

Borax, tetraborjahrenes Natrium, zweifach borjahrenes Natrium 1991.

Eigenschaften 1991.

Anwendung 1991.

Vorkommen 1992.

Darstellung von rohem Borax 1993.

Reinigen des rohen Borax 1994.

Octaedrischer Borax 1995.

Sonstige Darstellungsmethoden 1996.

Erkennung und Bestimmung der Borsäure 1998.

Qualitativer Nachweis 1999.

Quantitative Bestimmung 2000.

Brom.

S. 2003.

Vorkommen 2003.

Darstellung 2004.

Qualität des käuflichen Broms 2009.

Eigenschaften 2009.

Anwendung 2010.

Bromum solidificatum 2011.

Verbindungen 2012.

Bromwasserstoffsäure 2013.

Unterbromige Säure 2015.

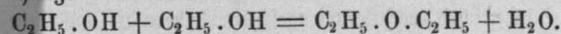
Bromsäure 2015.

Erkennung und Bestimmung des Broms 2016.

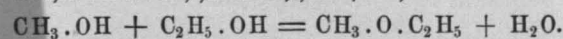
A e t h e r.

Aetherarten. Mit dem gemeinsamen Namen Aether bezeichnet man in der Chemie eine große Gruppe von Verbindungen, die sich zweckmäßig in zwei Classen zerlegen läßt: einfache Aether und zusammengesetzte Aether.

Die einfachen Aether sind die Anhydride der Alkohole. Bei ihrer Bildung aus einwerthigen Alkoholen (s. Alkohol) treten zwei Moleküle Alkohol unter Abspaltung der Elemente von einem Molekül Wasser zusammen. So erfolgt die Bildung des Aethyläthers aus zwei Molekülen Aethylalkohol nach folgender Gleichung:

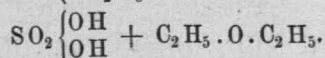
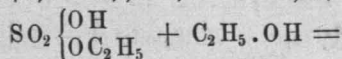


Ebenso wie hier zwei Moleküle desselben Alkohols zu einem Molekül des Aethers zusammentreten, so können sich aber auch zwei Moleküle verschiedener Alkohole unter Elimination der Elemente von einem Molekül Wasser zu einem Aethermolekül vereinen. So geht aus einem Molekül Methylalkohol und einem Molekül Aethylalkohol der Methyläther hervor:

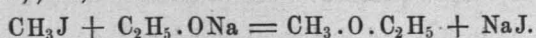


Derartige Aether bezeichnet man als einfache gemischte Aether.

Die Aether entstehen auf sehr verschiedene Weise. So durch Einwirkung von Wasser entziehenden Mitteln auf Alkohol bei höherer Temperatur, oder durch Zersetzung von Aethersäuren durch Alkohole. Erhitzt man z. B. Aetherschwefelsäure oder Aethylschwefelsäure mit Aethylalkohol, so entsteht Aethyläther und Schwefelsäure:

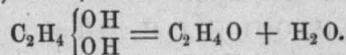


Eine dritte Entstehungsweise der Aether beruht auf der Einwirkung der Halogenverbindungen der Alkoholradicale auf Metallderivate der Alkohole. Erwärmt man z. B. Jodmethyl mit Natriumäthylalkoholat, so entsteht Methyläther und Jodnatrium:

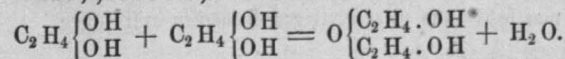


Nach diesen Entstehungsweisen kann man die Aether auch definiren als Alkohole, in denen der Wasserstoff ihrer Hydroxylgruppe durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

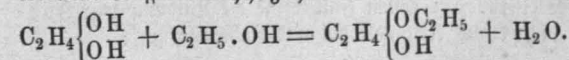
Bei den zweierthigen Alkoholen, die zwei vertretbare Hydroxylgruppen enthalten, können verschiedene Aether entstehen. Das normale Anhydrid bildet sich, wenn aus einem Molekül des Alkohols die Elemente von einem Molekül Wasser austreten. So geht der Aethylenalkohol oder das Glycol unter Austritt der Elemente von einem Molekül Wasser in Aethylenoxyd oder Glycoläther über:



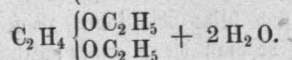
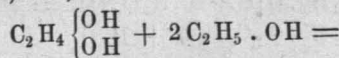
Weitere Anhydride der zweifäurigen Alkohole entstehen, wenn zwei oder mehrere Moleküle dieser Alkohole unter Austritt der Elemente von einem oder mehreren Molekülen Wasser sich vereinen. Die dabei sich bildenden Verbindungen, die sogenannten Polyglycole oder Polyäthylenealkohole, können als Verbindungen von Aether- und Alkoholmolekülen betrachtet werden, sie bewahren in ihren Eigenschaften den Charakter der Alkohole, aus denen sie hervorgegangen sind. Um nur ein Beispiel für die Bildung eines solchen Aetheralkohols zu geben, so vereinen sich zwei Moleküle Aethylenalkohol unter Austritt der Elemente von einem Molekül Wasser zu Diäthylenealkohol:



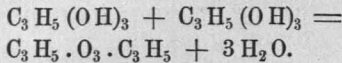
Ebenso wie zwei Moleküle verschiedener einwerthiger Alkohole sich unter Wasseraustritt zu gemischten Aethern vereinen, so entstehen auch gemischte Aether von zweierthigen Alkoholen. Dabei können zweierthige und einwerthige Alkohole in Wechselwirkung treten. Z. B. ein Molekül Aethylenalkohol und ein Molekül Aethylalkohol liefert unter Austritt der Elemente von einem Molekül Wasser Aethylglycol:



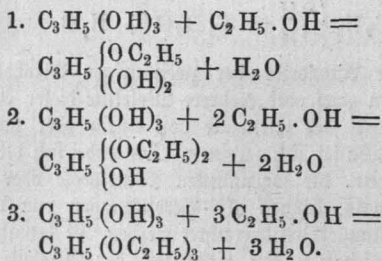
Oder aus einem Molekül des zweierthigen Aethylenalkohols und zwei Molekülen Aethylalkohol geht unter Austritt der Elemente von zwei Molekülen Wasser das Diäthylglycol hervor:



Bei den dreiwertigen Alkoholen kennt man eine Aetherbildung durch Austritt der Elemente von einem Molekül Wasser nicht. Wohl aber entsteht ein Aether durch Vereinigung von zwei Molekülen eines dreiwertigen Alkohols, von denen jedes drei vertretbare Hydroxylgruppen enthält, unter Austritt der Elemente von drei Molekülen Wasser. So der Glycerinäther aus zwei Molekülen Glycerin:

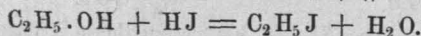


Aus einem Molekül eines dreiwertigen Alkohols und einem Molekül eines einwertigen Alkohols leitet sich durch Anhydridbildung ein gemischter Aether ab, der zu dem dreiwertigen Alkohole in ähnlicher Beziehung steht, wie das Aethylglycol zum Aethylenalkohol. Während aber von letzterem Alkohol sich sachgemäß nur zwei gemischte Aether ableiten lassen, so gehen aus einem dreisäurigen Alkohole drei verschiedene gemischte Aether hervor. So liefert das Glycerin, je nachdem es mit einem, mit zwei oder mit drei Molekülen Aethylalkohol zur Aetherbildung veranlaßt wird, das Monäthylglycerin, das Diäthylglycerin, das Triäthylglycerin, nach folgenden Gleichungen:

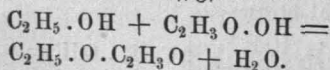


Auf ganz analoge Weise wie die ein-, zwei- und dreiwertigen Alkohole verhalten sich alle übrigen vielwertigen Alkohole, die allerdings noch sehr wenig bekannt sind. Wichtige Producte des Pflanzenreiches: Stärkemehl, manche Zuckerarten, sind als solche Aether von sechs- und mehrwertigen Alkoholen aufzufassen.

Die zusammengesetzten Aether sind Anhydride von Alkoholen und Säuren. Je nach der Natur der in Betracht kommenden Alkohole und Säuren entstehen sehr verschiedenartige Producte. Bei der Anhydridbildung vereint sich entweder der Wasserstoff der Säure mit der in dem Alkohole enthaltenen vertretbaren Hydroxylgruppe, oder es vertritt das in der Säure enthaltene Radical den Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Alkohols. Als Beispiel für den ersten Fall diene die Bildung von Jodäthyl aus Aethylalkohol und Jodwasserstoff:



Der zweite Fall tritt ein bei der Bildung des Essigsäureäthyläthers aus Essigsäure und Aethylalkohol:



Im Effecte sind beide Reactionen gleich. Es ist offenbar dasselbe, ob man die zusammengesetzten Aether

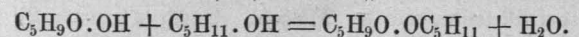
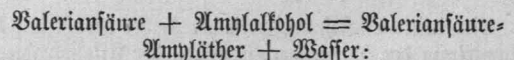
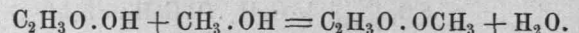
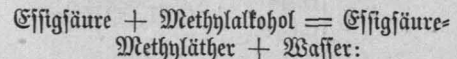
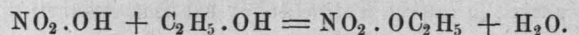
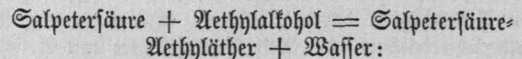
als Säuren, deren vertretbare Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind, bezeichnet, oder ob man sie als Alkohole, deren vertretbare Wasserstoffatome durch Säureradicale substituirt sind, definiert. Die eine wie die andere Anschauungsweise ist gleich verbreitet. Leitet man die zusammengesetzten Aether von den Säuren ab, so entsprechen sie durchaus den gewöhnlichen Salzen und unterscheiden sich in ihrer Constitution von diesen nur dadurch, daß sie an Stelle der Metalle Alkoholradicale enthalten. In ihrer Bildung und in ihren Eigenschaften sind jedoch die Aether von den Salzen verschieden. Während die Hydroxyde der Metalle sich in der Kälte wie in der Wärme momentan und Molekül für Molekül mit den Säuren zu Salzen verbinden, geht die Aetherbildung zwischen Alkohol und Säure, wenn nicht ein anderes Agens mitwirkt, immer sehr langsam von statten und verläuft nie glatt, sondern immer so, daß die Aetherbildung nur ein bestimmtes Maximum erreicht, welches nie überschritten wird, trotzdem noch reichliche Mengen von Alkohol und Säure vorhanden sind. Ein weiterer Unterschied besteht in den Eigenschaften. Während die Säuren in den gewöhnlichen Salzen ihre charakteristischen Eigenschaften behalten, durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen, durch andere Säuren mit Leichtigkeit aus den Salzen abgetrennt werden können, so sind die Eigenschaften der Säuren in den zusammengesetzten Aethern gänzlich verdeckt, aus Chloräthyl wird z. B. durch salpetersaures Silber kein Chloräthyl abgetrennt, durch stärkere Säuren wird aus zusammengesetzten Aethern die schwächere Säure nicht frei gemacht.

Zur besseren Uebersicht kann man die zusammengesetzten Aether nach der Basicität der Säuren, von denen sie sich ableiten, gruppiren.

1. Von einbasischen Säuren sich ableitende Aether.

a) Einbasische Säuren und einwertige Alkohole.

Hier ist nur eine Verbindungsform möglich. Ein Molekül Säure und ein Molekül Alkohol vereint sich unter Austritt der Elemente von einem Molekül Wasser.



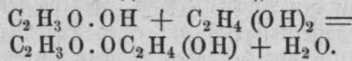
b) Einbasische Säuren und zweiwertige Alkohole.

Hier sind zwei Verbindungsformen möglich.

α) Ein Molekül einer einbasischen Säure verbindet sich unter Austritt der Elemente von einem Molekül Wasser mit einem Molekül eines zweiwertigen Alkohols.

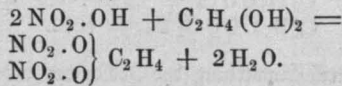
Der entstehende Aether entspricht einem basischen Salze eines zweiwertigen Metalles.

Essigsäure + Aethylenalkohol = Einfach essigsaures Aethylen + Wasser:



β) Zwei Moleküle einer einbasischen Säure verbinden sich unter Austritt der Elemente von zwei Molekülen Wasser mit einem Molekül eines zweiwertigen Alkohols. Der entstehende Aether entspricht einem neutralen Salze eines zweiwertigen Metalles.

2 Salpetersäure + Aethylenalkohol = Salpetersaures Aethylen + 2 Wasser:

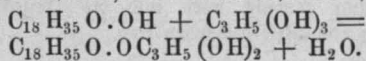


c) Einbasische Säuren und dreiwertige Alkohole.

Hier sind drei Verbindungsformen möglich.

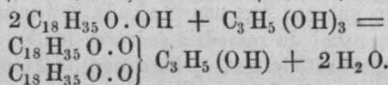
α) Ein Molekül einer einbasischen Säure verbindet sich unter Austritt der Elemente von einem Molekül Wasser mit einem Molekül eines dreiwertigen Alkohols. Der entstehende Aether entspricht einem ein Drittel gesättigten Salz eines dreiwertigen Metalles.

Stearinsäure + Glycerin = Monostearin + Wasser:



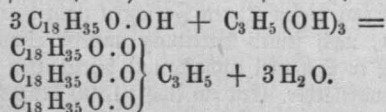
β) Zwei Moleküle einer einbasischen Säure verbinden sich unter Austritt der Elemente von zwei Molekülen Wasser mit einem Molekül eines dreiwertigen Alkohols. Der entstehende Aether entspricht einem zwei Drittel gesättigten Salz eines dreiwertigen Metalles.

2 Stearinsäure + Glycerin = Distearin + 2 Wasser:



γ) Drei Moleküle einer einbasischen Säure verbinden sich unter Austritt der Elemente von drei Molekülen Wasser mit einem Molekül eines dreiwertigen Alkohols. Der entstehende Aether entspricht dem gesättigten Salze eines dreiwertigen Metalles.

3 Stearinsäure + Glycerin = Tristearin + 3 Wasser:



2. Von zweibasischen Säuren sich ableitende Aether.

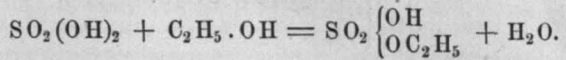
a) Zweibasische Säuren und einwertige Alkohole.

Hier sind zwei Fälle möglich.

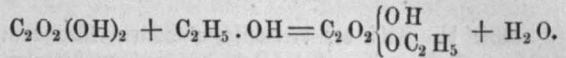
α) Ein Molekül einer zweibasischen Säure verbindet sich unter Austritt der Elemente von einem Molekül Wasser mit einem Molekül eines einwertigen Alkohols.

Das Product entspricht dem sauren Salze einer zwei-basischen Säure, es verhält sich wie eine einbasische Säure, es wird als Aethersäure bezeichnet.

Schwefelsäure + Aethylalkohol = Aethylätherschwefelsäure + Wasser:

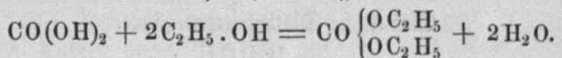


Oxalsäure + Aethylalkohol = Aethylätheroxalsäure + Wasser:

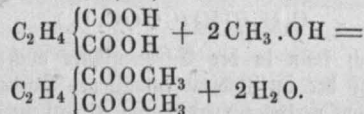


β) Ein Molekül einer zweibasischen Säure vereint sich unter Austritt der Elemente von zwei Molekülen Wasser mit zwei Molekülen einwertiger Alkohole. Die beiden Alkoholmoleküle können dabei gleichartig oder ungleichartig sein. Das Product entspricht dem neutralen Salze einer zweibasischen Säure; sind verschiedene Alkoholradicale eingetreten, so entspricht der entstehende Aether einem Doppelsalze einer zweibasischen Säure.

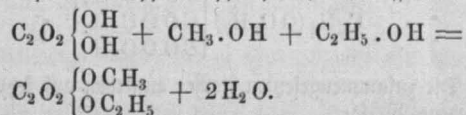
Kohlensäure + 2 Aethylalkohol = Kohlensäureäthyläther + 2 Wasser:



Bernsteinsäure + 2 Methylalkohol = Bernsteinsäuremethyläther + 2 Wasser:



Oxalsäure + Methylalkohol + Aethylalkohol = Oxalsäuremethyläther + 2 Wasser:

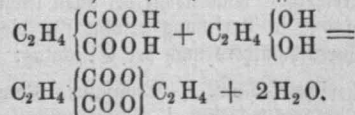


b) Zweibasische Säuren und zweiwertige Alkohole.

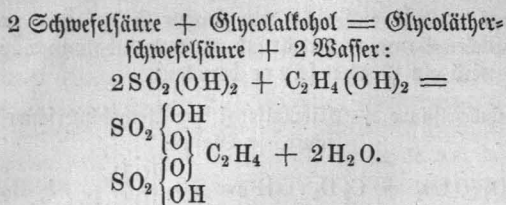
Nur sehr wenige hierher gehörende Verbindungen sind bekannt.

α) Ein Molekül einer zweibasischen Säure verbindet sich unter Austritt der Elemente von zwei Molekülen Wasser mit einem Molekül eines zweiwertigen Alkohols. Das Product ist ein neutraler Aether.

Bernsteinsäure + Glycolalkohol = Bernsteinsäureglycoläther + 2 Wasser:



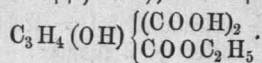
β) Zwei Moleküle einer zweibasischen Säure verbinden sich mit einem Molekül eines zweiwertigen Alkohols unter Austritt der Elemente von zwei Molekülen Wasser. Das Product ist eine zweibasische Aethersäure.



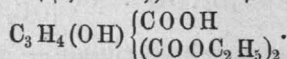
3. Von dreibasischen Säuren sich ableitende Aether.

Wie die Zahl der dreibasischen Säuren überhaupt nicht groß ist, so ist auch die Zahl der hierher gehörenden Aether beschränkt. Von der dreibasischen Citronensäure leiten sich auf gleiche Weise Aethersäuren und Aether ab, wie solche Verbindungen aus den zweibasischen Säuren entstehen. Die Citronensäure ist $\text{C}_3 \text{H}_4 (\text{OH}) (\text{COOH})_3$. Sie enthält daher drei unmittelbar durch Aethyl oder sonstige Radicale vertretbare Wasserstoffatome und liefert demnach mit einwerthigem Aethylalkohol folgende Producte.

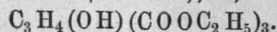
Zweibasische Aethylcitronensäure:



Einbasische Diäthylcitronensäure:

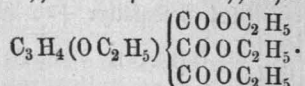


Citronensäure-Aethyläther:



Endlich kann in der Citronensäure auch noch der Wasserstoff der im Radical enthaltenen Hydroxylgruppe durch Aethyl vertreten werden und es entsteht dann

Aethylcitronensäure-Aethyläther:

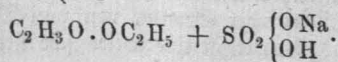
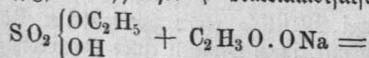


Die zusammengesetzten Aether entstehen auf sehr verschiedene Weise:

1. Durch directe Berührung der Säure und des Alkohols, namentlich beim Erwärmen. Diese Bildungsweise findet aber nur bei einzelnen statt und dann in den meisten Fällen auch nur in sehr unvollkommenem Maße. Ein gewisser Antheil der Säure und des Alkohols wird dabei nach Ablauf einer kürzeren oder längeren Zeit wohl ätherificirt, es wird aber bald eine Grenze erreicht, bei welcher eine gegenseitige Einwirkung nicht mehr stattfindet.

2. Durch Destillation der Aetherschwefelsäure des betreffenden Alkohols mit einem Salze der Säure des zu bildenden Aethers. Anwendbar bei allen leichtflüchtigen Aetherarten. Die Zerlegung erfolgt für die Bildung des Essigsäureäthyläthers nach der Gleichung:

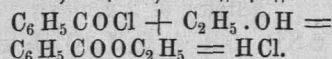
Aethylätherschwefelsäure + Essigsäures Natrium =
Essigsäureäthyläther + Natriumbisulfat:



3. Durch Sättigung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlornwasserstoffgas. Anwendbar namentlich bei den Aethern von hohem Siedepunkt. Ob hierbei eine Bildung von Säurechlorid und Einwirkung des letzteren auf den Alkohol erfolgt, oder ob die Wirkung des Chlornwasserstoffgases auf einer Bindung des aus den Molekülen ausscheidenden Wassers beruht, ist nicht bestimmt erwiesen. Letzteres ist wahrscheinlicher.

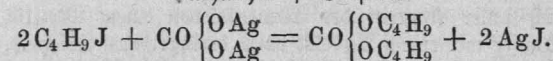
4. Durch Einwirkung der Säurechloride auf den Alkohol, wobei die Aetherification unter Bildung von Chlornwasserstoff erfolgt. Z. B.:

Benzoylchlorid + Aethylalkohol = Benzoesäure-Aethyläther + Chlornwasserstoff:



5. Durch Einwirkung der Jodide der Alkoholradicale auf das Silber Salz der Säure, wobei die Bildung des Aethers unter Abscheidung von Jodsilber erfolgt. Z. B.:

2 Jodbutyl + Kohlen saures Silber = Kohlen säure-Butyläther + Jodsilber:



Von den zahllosen Aetherarten können hier nur diejenigen Berücksichtigung finden, von denen eine technische Verwendung gemacht wird und die Gegenstand der chemischen Industrie geworden sind.

1. **Aethyläther oder gewöhnlicher Aether**, früher fälschlich Schwefeläther genannt: $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}$ oder $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$. Der Aether soll schon dem Raimund Lullius, welcher im 13. Jahrhundert lebte, bekannt gewesen sein. Das Verfahren seiner Darstellung ist in dem Dispensatorium von Valerius Cordus beschrieben und von dort von Geßner in seinen Thesaurus Eponymi de remediis secretis, welcher im Jahre 1552 veröffentlicht wurde, übertragen. Er nannte ihn *Oleum vitrioli dulce*. Der Aether scheint auch dem Basiliius Valentinus und Paracelsus bekannt gewesen zu sein. Die erste genauere Untersuchung des Aethers wurde im Jahre 1730 von Frobenius gemacht. Er studirte manche seiner Eigenschaften und führte den Namen Aether ein, um den älteren Namen Naphtha zu verdrängen. Die Zusammensetzung des Aethers war diesen älteren Forschern nicht bekannt. Sie nahmen, nach seiner Bereitung mittelst Schwefelsäure, an, daß er Schwefel enthalte und bezeichneten ihn daher als Schwefeläther. Erst im Jahre 1800 bewies B. Rose die Abwesenheit des Schwefels.

Darstellung. Bei der Darstellung des Aethers, werde diese im Großen oder im kleinen Maßstabe ausgeführt, wird ein bei 140°C . siedendes Gemisch von 9 Th. concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. rectificirtem Weingeist von 90 Vol.-Proc. in einem geeigneten Apparate erhitzt. Die Aetherbildung beginnt, sobald die Temperatur von 140°C . erreicht ist und es destillirt ein Gemenge von Aether und Wasser. Die Destillation wird unter beständigem Nachfluß von Alkohol ununter-

brochen fortgesetzt, wobei nur darauf zu halten ist, daß die Temperatur der Flüssigkeit sich stets innerhalb der Grenzen von 130 und 140° C. halte. Sinkt die Wärme unter den tiefsten Punkt, so wird der Alkohol sehr unvollkommen ätherificirt; übersteigt sie die obere Grenze, so wird der Alkohol durch zu weit gehenden Wasserentzug in Aethylen verwandelt. Um den hiermit verbundenen Verlust zu vermeiden, bleibt man besser so fern wie möglich von der oberen Temperaturgrenze, um so eher, da unzersezt übergehender Alkohol mit Leichtigkeit wieder zu gewinnen ist.

Als Destillat erhält man Rohäther, eine aus Aether, Alkohol und Wasser gemischte Flüssigkeit, in welcher außerdem schweflige Säure, herrührend von einer partiellen Zersetzung der Schwefelsäure, gelöst ist. Der Rohäther ist durch eine Rectification in seine Bestandtheile zu zerlegen und weiter zu reinigen. Nach Soubeiran's Vorgänge haben manche Fabrikanten Apparate verwandt, welche die Rectification des Rohäthers unnötig machen, dadurch, daß dem bei der ersten Destillation entstehenden Dampfgemische in geeigneten Vorrichtungen die Wärme nach und nach entzogen wird, wobei zuerst die Wasserdämpfe, dann in einem zweiten Gefäße die Alkoholdämpfe verdichtet werden, in einem weiteren Gefäße wird durch Kalk die schweflige Säure gebunden, während zuletzt der Aether verdichtet wird. Ruß es auch vortheilhaft erscheinen, in einer Operation ein fertiges Product, reinen Aether, zu erhalten, so hat sich der Apparat im Fabrikbetriebe doch nicht bewährt.

Der zu verwendende Alkohol ist durch Rectification vom Fuselöl völlig zu befreien, da durch die Wirkung der Schwefelsäure auf die Bestandtheile des Fuselöles höchst widerwärtig riechende, schwer von dem Aether zu trennende, Producte entstehen. Der gereinigte Alkohol wird dann unter Aufsicht der Steuerbehörde durch Zusatz von 250 g Thieröl auf je 1000 kg Alkohol denaturirt. Zweck dieser Operation ist, ihn für andere Verwendung untauglich zu machen und dadurch den Anspruch auf die gesetzlich festgestellte Steuer-Restitution zu erlangen. Die Beimischung der geringen Menge von Thieröl ist der Fabrication nicht hinderlich, da dessen Bestandtheile von der Schwefelsäure gebunden oder zerstört werden, jedenfalls leicht zu beseitigen sind.

Das zweite Rohmaterial ist die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure von 66° B. Bei der Verwendung ist darauf zu achten, daß sie völlig frei von jeder Spur von Salpetersäure, resp. Nitrosulfonsäure sei, weniger um dadurch einer Verunreinigung des Productes vorzubeugen, als weil solche Schwefelsäure energisch corrodirend auf die Metalltheile der Apparate wirkt und dieselben nach kurzem Gebrauche zerstört.

Bei der Einrichtung des Fabricationslocales ist zu berücksichtigen, daß die Aetherfabrication, wegen der leichten Flüchtigkeit des Aethers, seiner hohen Entzündbarkeit und der Explosionsfähigkeit eines Gemisches von Aetherdampf und Luft, zu den feuergefährlichsten Operationen gehört und es ist keine Vorsichtsmaßregel zu unterlassen, durch welche einer Feuergefahr vorgebeugt werden kann und eventuell ein Umsichgreifen eines Feuers

verhindert wird. Am besten werden die Destillationsapparate in einem besonderen, von allen übrigen Räumen durch massive Mauern getrennten, überwölbten, im Scheitel des Gewölbes mit einer weiten Dunstabzugsöffnung versehenen Locale aufgestellt. Die Röhren, welche die dampfförmigen Producte ableiten, werden durch die Mauer in ein zweites Local, in dem sich die Condensationsvorrichtung befindet, geführt. Zur Auffammlung des Productes dient ein geräumiger, luftdicht verschlossener Behälter, an welchem ein Rohr angebracht ist, durch das alle nicht verdichteten Gase und Dämpfe bis über das Dach des Gebäudes geführt werden. Letztere Anordnung ist eine der wichtigsten, da sie vor jeder Explosionsgefahr sichert. Sollte einmal durch Nachlässigkeit die Condensation nicht vollständig sein, so wird der Aetherdampf durch jenes Abzugsrohr ins Freie entweichen, während er sich sonst im Locale verbreiten würde. Daß weder im Destillationsraume, noch in dem Condensationsraume irgend welche directe Feuerung vorhanden sein, oder eine freie Flamme brennen dürfe, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Da die Arbeit Nachts nicht unterbrochen werden kann, so ist die Beleuchtung durch außerhalb der Arbeitsräume befindliche Lampen oder Gasflammen zu bewirken.

Die Destillationsapparate hat man aus Blei und aus Kupfer angefertigt und zur Erhitzung derselben directe Heizung und gespannten Dampf angewandt. Von diesen haben sich die Bleiapparate mit directer Heizung am besten bewährt. Sie werden aus starkem Walzblei angefertigt, alle Verbindungsstellen werden mit Blei in der Flamme des Knallgasgebläses verlötet. Die Construction der Apparate erhellt aus der etwas schematisch gehaltenen Darstellung in Fig. 1 (a. f. S.).

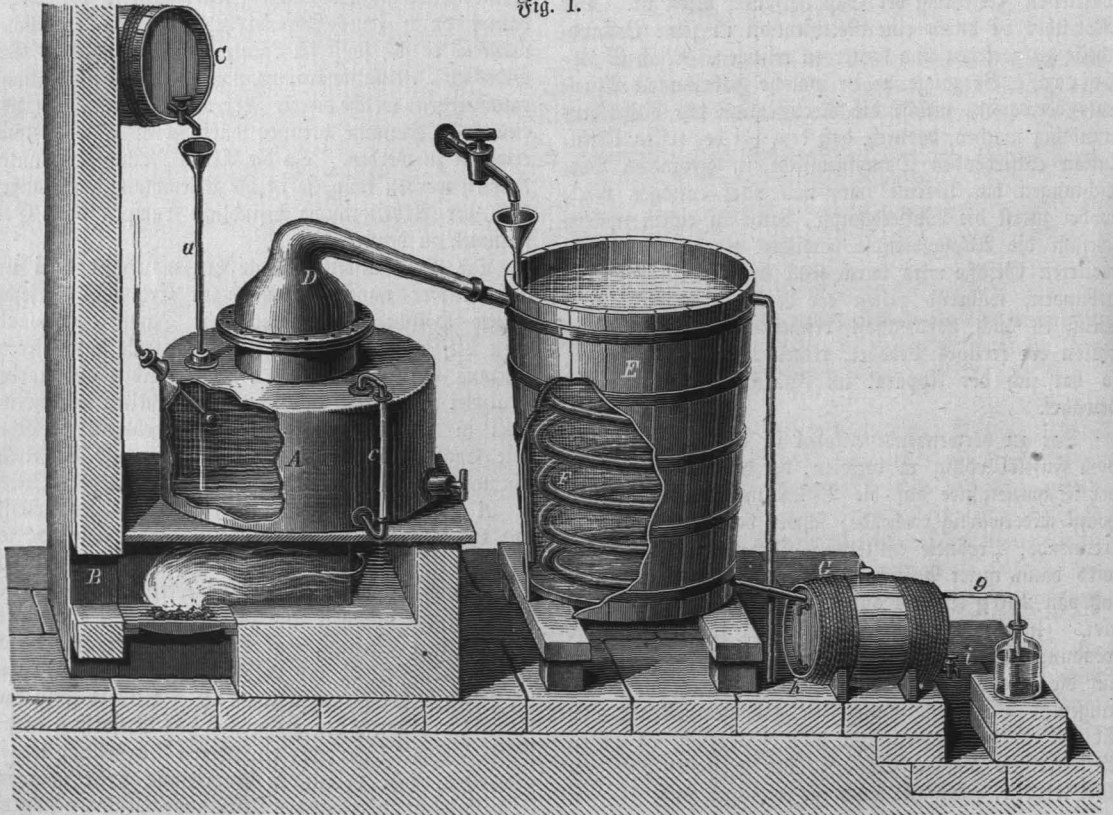
A ist eine bleierne Blase von 0,8 m Durchmesser und 0,6 m Höhe; sie steht auf einer mit Sand bedeckten gußeisernen Platte und wird von unten geheizt. Zweckmäßig umgiebt man sie, um Wärmeverluste durch Ausstrahlung vorzubeugen, bis zu ihrem Rande mit einem Mantel von Steinen. B ist der Feuerraum, dessen Oeffnung außerhalb des Locals liegt, so daß in dieses nie freies Feuer gelangen kann. Der Alkohol fließt aus dem Fasse C durch den Hahn und das Bleirohr a in die Blase. Statt dieser, der einfacheren Darstellung wegen gewählten, sehr primitiven Anordnung stellt man im Fabrikbetriebe außerhalb des Destillationslocales, genügend hoch über demselben, ein eisernes Spiritusreservoir auf, von welchem der Alkohol durch eine Röhre in die Blase läuft. Der Zufluß wird durch einen über dem Deckel der Blase befindlichen Hahn regulirt. Im Spiritusreservoir befindet sich ein Schwimmer, dessen Stand an einer, im Destillationslocale angebrachten Scala beobachtet werden kann. Die Veränderung des Standes des Schwimmers zeigt genau den Verbrauch an Alkohol. Der Helm D wird durch Ringe und Schrauben auf der oberen 30 cm weiten Oeffnung des Apparates befestigt und verbindet diese mit dem Kühlfaß E, in welchem die Schlangenhöhre F liegt. Das untere Ende dieses Rohres mündet in das Faß G, in welchem sich das Destillat ansammelt. Die nicht verdichtbaren Gase entweichen durch die gebogene Röhre g, welche in einer mit Kalkmilch gefüllten Flasche mündet. Den Stand

der Flüssigkeit in dem Fasse zeigt die Glasröhre *h*. Nachdem sich eine hinreichende Menge des Destillates angesammelt hat, öffnet man den Hahn *i* und läßt den Inhalt, nachdem man zuvor die Flasche, in welcher sich die Röhre *g* befindet, weggenommen hat, in ein passendes Gefäß, welches am besten aus Kupferblech gearbeitet ist, laufen. Das Faß *G* ersetzt man vortheilhaft durch einen kupfernen, cylindrischen Sammelbehälter von solcher Größe, daß er das Product einer Tagesarbeit aufzunehmen vermag. Ein an der Außenseite angebrachter Flüssigkeitsstandzeiger mit Scala läßt die Menge des in dieser Vorlage befindlichen Rohäthers jederzeit erkennen. Es ist dadurch die einfachste Controle des Betriebes gegeben: für jedes Liter Spiritus, welches aus

dem Reservoir abgezogen ist, muß sich ein Liter Rohäther in der Vorlage finden. Von der Vorlage führt ein Rohr die nicht verdichteten Gase und Dämpfe ins Freie.

Die Blase wird gefüllt, indem man den Helm abnimmt und Säure und Alkohol darin vermischt. Das Gemisch soll den Destillationsapparat nicht weiter als höchstens zu drei Vierteln seiner Höhe füllen. Man giebt anfangs ein gelindes Feuer und verstärkt dieses allmählig, bis die Destillation beginnt und die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Der Temperaturgrad wird durch ein Thermometer angezeigt, welches so lang ist, daß es stets in die Flüssigkeit taucht und außerdem noch aus dem Apparate hervorsteht. Außerdem ist zur

Fig. 1.



Beobachtung der Vorgänge im Apparate auf dem Deckel ein Schauglas angebracht, eine kreisförmige Glasplatte von etwa 20 cm Durchmesser, welche mittelst eines aus Bleiglätte und Glycerin angefertigten Kittes auf einem Ringe des Bleideckels aufgetüftet ist. Mit syrupförmigem Glycerin bis zur Breiform angeriebene Glätte giebt einen rasch fest werdenden und fast allen Agentien widerstehenden Kitt, der sich für die Verbindung von Glas und Metall vortreflich bewährt.

Der Verlauf der Arbeit ist ganz wie oben angegeben, er geht Tag und Nacht ununterbrochen weiter und wird erst beendet, nachdem die hinreichende Menge Alkohol durch den Apparat gegangen ist und die Säure nicht mehr genügend ätherisirend wirkt, oder durch Aus-

scheidung von kohligter Materie zu viel schweflige Säure entsteht.

Als Rohproduct erhält man, wenn sehr vorsichtig operirt worden ist, zwei Flüssigkeiten, deren obere wesentlich aus Aether, die untere aber hauptsächlich aus Wasser besteht. Im Großbetriebe ist es aber kaum möglich, den Proceß so glatt zu leiten, daß nur Aether und Wasser überdestilliren, es wird vielmehr, wie schon oben erwähnt, stets mehr oder weniger Alkohol mit übergehen, der sich dem Wasser beimischt und dann den Aether löst. Der außerdem noch schweflige Säure enthaltende Rohäther ist durch Rectification zu reinigen.

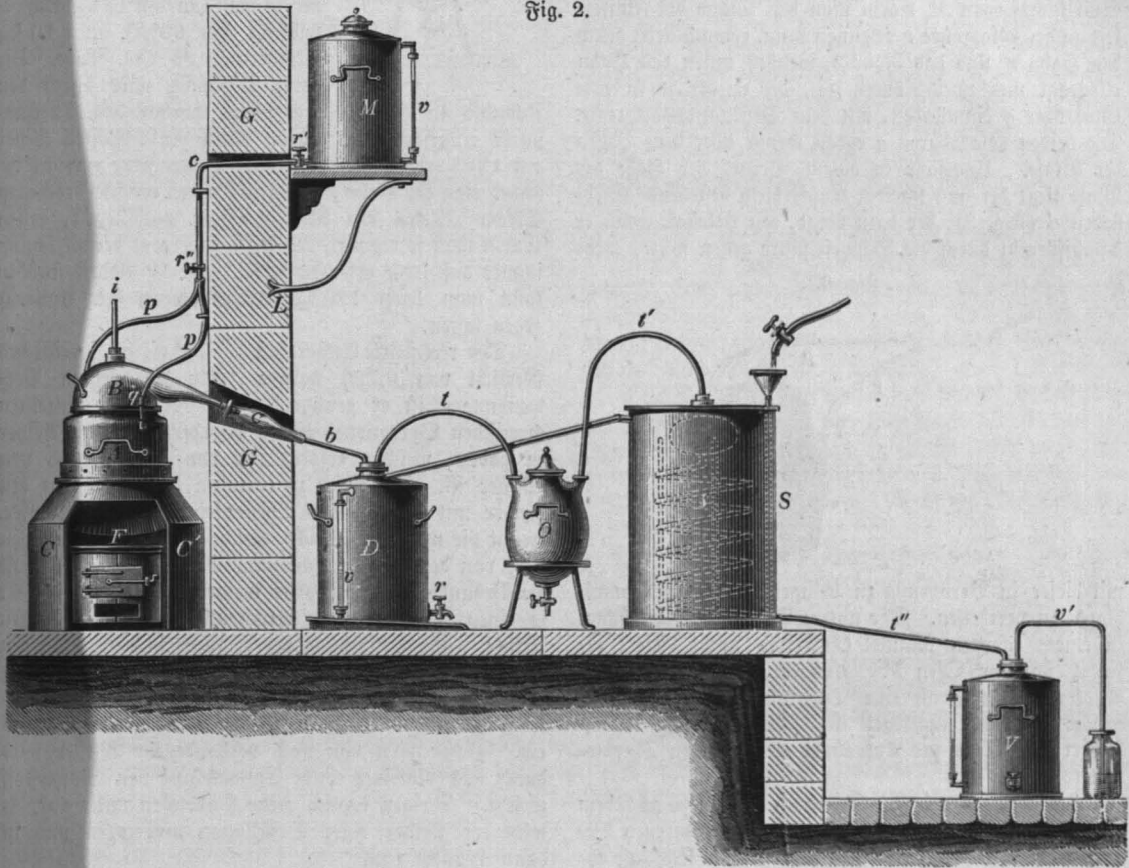
Die Rectification ist mit Leichtigkeit auszuführen, da die Siedepunkte der drei Componenten des Rohäthers

sehr weit von einander abstehen. Aether siedet bei 35° , Alkohol bei 78° , Wasser bei 100° . Die im Kohäther enthaltene schweflige Säure wird vor der Rectification durch Zusatz von Natronhydrat gebunden und schließlich durch Verdampfen des Rückstandes als schwefligsaures Salz, als Nebenproduct gewonnen und zu gute gemacht.

Zur Rectification dient ein kupferner, cylindrischer Destillirapparat von solcher Größe, daß er die an einem Tage producirte Menge Kohäther zu fassen vermag. Derselbe hat einen stumpfkegelförmigen Deckel, an dessen höchstem Punkte das Dampfableitungsrohr angefügt ist; unmittelbar neben letzterem befindet sich ein Thermometer,

dessen Quecksilbergefäß in den Dampfraum frei hineinragt. Das Dampfableitungsrohr gabelt sich in zwei durch Hähne absperrbare Röhren, von denen die eine unmittelbar zu dem Condensator, die andere zu einem mit Holzkohlenstückchen gefüllten Reinigungscylinder führt. Die Erhitzung erfolgt durch ein, im Inneren des Cylinders angeordnetes, spiralförmiges Dampfrohr. Nachdem der Destillationsapparat mit dem Kohäther gefüllt ist, läßt man Dampf in das Spiralarohr strömen, schließt den Hahn, welcher den Aetherdampf direct zum Condensator führt und stellt dagegen die Communication mit dem Reinigungscylinder her, welcher seinerseits mit dem Condensator verbunden ist. Indem man die Aether-

Fig. 2.



dämpfe durch Holzkohlen passiren läßt, wird ihnen eine, in geringen Mengen immer gebildet werdende, höchst unangenehm riechende Substanz, das sogenannte Weinöl, entzogen. Nach längerem Gebrauche schaltet man den Reinigungscylinder aus, läßt direct Wasserdampf in denselben einströmen, um den von der Holzkohle zurückgehaltenen Aether zu verdampfen und füllt mit frischer Kohle.

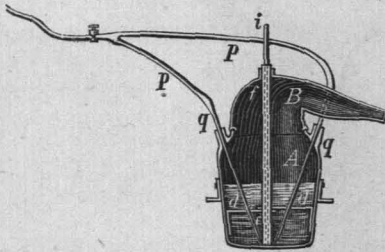
Die Rectification leitet man nach dem Stande des Thermometers. Anfangs bleibt dasselbe bei 35° C. stationär. So lange dies geschieht, läßt man das Destillat in eine zur Aufnahme des reinen Aethers bestimmte Vorlage fließen. Nach und nach beginnt das Quecksilber

zu steigen. Sobald dies eintritt, läßt man die Dämpfe nicht mehr in den Reinigungscylinder, sondern direct in den Condensator treten, wechselt die Vorlage und fängt das zwischen 35 und 80° C. übergehende Destillat besonders auf. Es besteht aus Aether enthaltendem Weingeist und wird bei der nächsten Rectification dem Kohäther zugesetzt. Endlich zwischen 80 und 100° geht ein Gemisch von Wasser und Alkohol über, welches in einer dritten Vorlage gesammelt und bei der Rectification des Rohspiritus verwerthet wird. Zeigt das Thermometer 100° , so ist die Rectification beendet. Die zurückbleibende Flüssigkeit liefert nach dem Verdampfen Natriumsulfid. Durchschnittlich giebt der Kohäther die Hälfte seines

Gewichtes an reinem Aether und die Ausbeute aus dem Alkohol beträgt 99 Proc. der berechneten Menge.

Der von Soubeiran construirte Aetherbereitungsapparat, bei dessen Anwendung in einer Operation durch successiven Wärmezug rectificirter Aether gewonnen wird, ist in Fig. 2 (a. v. S.) dargestellt. Er besteht aus folgenden Haupttheilen: der Blase A, dem Alkoholbehälter M, dem ersten Condensator D, dem Reinigungsgefäß O, dem Kühlapparat S und dem Behälter V, in welchem sich der fertige Aether sammelt. Die Blase A ist aus sehr starkem Kupfer angefertigt; sie ist 0,5 m tief, in der Mitte 0,4 m weit und faßt 60 l. Der Helm B ist von Blei. Die Blase ist in Fig. 3 im Durchschnitt gezeichnet. Das aus verzinnem Kupfer angefertigte Spiritusreservoir M, worin man den Stand der Flüssigkeit an der Glasröhre v erkennen kann, communicirt durch den Hahn r' und das Rohr c, welches unten den Hahn r'' trägt und zwei Röhren pp, die wieder je in eine Glasröhre q einmünden, mit dem Destillationsapparate. Die beiden Glasröhren q enden wenig über dem Boden der Blase. Ungefähr in einem Drittel der Höhe der Blase liegt der aus starkem Kupferblech bestehende Siebboden d (Fig. 3), der dazu dient, den Alkohol, wenn er dampfförmig durch die Schwefelsäure gehen sollte, mehr

Fig. 3.



mit dieser in Verbindung zu bringen und große Dampfblasen zu vertheilen. Der untere Theil der Blase hängt in einem eisernen Mantel C' und unter diesem befindet sich der Ofen F. Außerdem geht ein weites Kupferrohr ff durch eine Tubulatur des Helmes, in welche es dicht eingefittet ist. Es ist unten durchlöchert und dient zur Aufnahme eines langen Thermometers z.

Die Aether- und Wasserdämpfe gelangen aus dem Helme durch die Röhren C und b in den kupfernen Behälter D, der durch das aus dem großen Kühlfaß abfließende Wasser immer lauwarm gehalten wird, so daß die Wasserdämpfe fast vollständig darin condensirt werden, während der Aether dampfförmig bleibt; nicht zerfertigter Alkohol wird ebenfalls mit dem Wasser hier zurückgehalten. Dieses Gefäß hat einen Inhalt von 100 l. Eine Glasröhre v läßt den Stand der darin enthaltenen Flüssigkeit erkennen, der Hahn r dient zum Ablassen des Destillates.

Von diesem ersten Condensator gehen die Aetherdämpfe durch t bis auf den Boden des Gefäßes O, welches in Fig. 4 im Durchschnitt gezeichnet ist. Es hat einen Inhalt von 30 l und ist mit Holzkohlenstückchen, die mit Natronlauge getränkt sind, gefüllt. Hier wird alle schweflige Säure und das Weινόhl gebunden. Das

Gefäß wird dabei durch die Aetherdämpfe so weit erwärmt, daß der Aether immer noch dampfförmig bleibt, während der Rest des Wassers und des Alkohols verdichtet wird.

Der Aether wird endlich in der Schlange S, die durch einen ununterbrochenen Wasserstrom immer kalt gehalten wird, vollständig verdichtet und fließt durch das Rohr t' in den Behälter V. Aus letzterem führt ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Rohr v' die nicht verdichtbaren Gase in eine Wasser enthaltende Flasche, um damit den Apparat abzusperrern.



Bei der Bereitung des Aethers mischt man zunächst 15 kg Schwefelsäure von 66° B. mit 10 kg Alkohol von 85 Vol.-Proc. Die heiße Mischung wird durch den Tubulus in die Blase gegossen, darauf das Thermometer eingesetzt und sogleich durch ein lebhaftes Feuer auf 130° erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, öffnet man den Hahn r'' und läßt einen ununterbrochenen Strom Alkohol von 92 Vol.-Proc. nachfließen, dessen Stärke man so regulirt, daß die Temperatur der Mischung immer auf 130° erhalten bleibt. In 12 Arbeitsstunden kann man leicht 120 kg Alkohol durch den Apparat gehen lassen.

Der rectificirte Aether soll bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 0,725 haben. Für die meisten Anwendungen ist er genügend rein. Nur bei einzelnen chemischen Operationen ist es erforderlich, einen Aether zu haben, welcher absolut frei von Alkohol und von Wasser ist. Um dieses zu erreichen, schüttelt man den Aether mit dem zehnten Theile seines Volums Wasser, trennt die wässrige Schicht, welche Alkohol aufgenommen hat, von dem darüber schwimmenden Aether, wiederholt die Behandlung mit Wasser mehrere Male, und erhält so einen vom Alkohol befreiten, aber wasserhaltigen Aether. Zur Entfernung des Wassers schüttelt man den Aether mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium, gießt ihn nach 24 Stunden in ein trockenes Gefäß und trägt zu feinen Scheiben zerschnittenes Natriummetall ein. Jeder Rest von noch vorhandenem Wasser wird durch das Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff zerlegt. Steigen endlich keine Gasblasen mehr auf, so wird der Aether einer Destillation unterzogen und ist dann chemisch rein.

Eigenschaften. Der Aether ist eine wasserhelle, sehr flüchtige, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Er ist völlig neutral, reagirt weder sauer noch alkalisch. Sein Lichtbrechungsvermögen ist sehr groß. Er ist ein Nichtleiter der Electricität. Er ist in 10 Vol. Wasser löslich, 36 Volum Aether nehmen dagegen nur 1 Volum Wasser auf. Mit Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Aceton, flüchtigen und fetten Oelen ist er in allen Verhältnissen mischbar. Er löst Jod, Brom, Eisenchlorid, Quecksilber- und Goldchlorid, Chromsäure u. a. Namentlich für viele organische Verbindungen hat er ein sehr großes Lösungsvermögen; viele derselben, welche in Wasser löslich sind, lassen sich der wässrigeren Lösung durch Ausschütteln mit Aether entziehen, indem sie in

die ätherische Lösung übergehen. Man macht von diesem Verhalten bei der Abscheidung und Darstellung vieler organischer Verbindungen Gebrauch. Von Chlor wird er bei gewöhnlicher Temperatur unter Licht- und Wärmeentwicklung und unter Abscheidung von Kohle zerlegt. Leitet man Chlor in stark abgekühlten Aether, so wird dieser absorbirt und es entstehen Producte, in welchen ein Theil des Wasserstoffes durch Chlor vertreten ist. Der Dampf des Aethers, mit Luft gemischt und entzündet, explodirt wie Knallgas. Er löst Schwefel und Phosphor in geringer Menge, wird aber durch diese, ebenso wie vom Brom und Jod, allmählig zerlegt.

Der Aether siedet bei 34° bei einem Barometerstande von 745 mm nach Dumas und Boullay; nach Gay-Lussac bei $35,6^{\circ}$ bei 760 mm Barometerstand; nach Kopp bei $34,9^{\circ}$ unter einem Luftdruck von 760 mm Quecksilber. Sein spec. Gew. ist bei $0^{\circ} = 0,736$, bei $7^{\circ} = 0,729$, bei $25^{\circ} = 0,712$. Das spec. Gew. seines Dampfes ist nach Gay-Lussac $= 2,586$. Der reine Aether erstarrt bei -129° , wasserhaltiger Aether wird bei -40° fest.

Die Spannkraft des Aetherdampfes entspricht nach den Untersuchungen von Regnault für verschiedene Temperaturen dem Drucke einer Quecksilberfäule von folgenden Höhen in Millimetern:

Temperatur	mm
-20°	67,49
-10	113,35
0	183,34
$+10$	286,40
20	433,26
30	636,33
40	909,59
50	1271,12
60	1728,52
70	2307,81
80	3024,41
90	3898,05
100	4950,81
110	6208,37
120	7702,20

Der Aether soll, wenn er häufig mit der Luft in Berührung kommt, Sauerstoff aufnehmen und allmählig sauer werden. Wir haben dieses bei sorgfältig dargestelltem, völlig wasserfreiem Aether nie beobachten können, wasserhaltiger oder mit Alkohol vermischter Aether wird dagegen nach einiger Zeit sauer. Schönbein stellte eine Flasche, welche mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gefüllt war und etwas Aether enthielt, mehrere Monate lang im zerstreuten Lichte auf; er fand dann, daß der Aether nicht sauer reagire, sondern Pflanzpigmente zerstöre, Phosphor in phosphorige Säure verwandle, Jod aus dem Jodkalium abscheide, kurz alle Eigenschaften des Ozons habe.

Wenn die Dämpfe des Aethers durch eine glühende Röhre geleitet werden, so zerfallen sie in Kohlenwasserstoffe, Aldehyd und Wasser.

Die Eigenschaften des reinen Aethers geben die Mittel zu seiner Prüfung auf zufällige Beimischungen oder absichtlich zugelegte Verfälschungen. Bei so bestimmt ausgesprochenen Eigenschaften ist eine eigentliche Verfälschung kaum möglich. Das specifische Gewicht entscheidet darüber mit Sicherheit. Ein absolut reiner Aether hat bei

15° $0,725$ spec. Gew. Durch den geringsten Gehalt an Alkohol wird dieses sofort erhöht. Für pharmaceutische Zwecke gestattet die deutsche Pharmacopöe von 1882 einen Spielraum im spec. Gew. von $0,724$ bis $0,728$, im Siedepunkte von 34 bis 36° C.

Der reine Aether verdampft, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Bemerk man daher nach dem Verdampfen einiger Tropfen auf der Hand oder in einem Schälchen einen Geruch, so war der Aether nicht frei von Zersetzungsproducten des Alkohols (Weinöl).

Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, ist der Aether also ohne fremden Geruch und ist sein specifisches Gewicht richtig, so sind alle weiteren Prüfungen unnötig. Man kann sich dann noch durch seine Löslichkeit in Wasser von der Abwesenheit des Alkohols überzeugen. Man bringt zu dem Zwecke in ein in Cubiccentimeter getheiltes Glasrohr 20 ccm Wasser und ebensoviele Aether, der auf dem Wasser schwimmt. Das Rohr wird mit einem Kork verschlossen und kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit sammelt sich der Aether wieder über dem Wasser. Bei reinem Aether wird die Grenze zwischen Aether und Wasser dann bei 22 ccm liegen, weil 20 ccm Wasser 2 ccm Aether lösen. Liegt die Grenze höher, oder ist gar eine gänzliche Lösung des Aethers im Wasser eingetreten, so deutet dieses auf einen hohen Alkoholgehalt. Aus einer Mischung von 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol wird, nach Mohr, durch Wasser noch etwas Aether abgeschieden; 1 Th. Aether und 4 Th. Alkohol lösen sich jedoch in Wasser.

Eine Mischung von Aether und Alkohol in bestimmten Verhältnissen sind die Hoffmanns-Tropfen, Spiritus aethereus, Liqueur anodinus Hoffmanni. Sie bestehen aus 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol von $0,830$ spec. Gew., das spec. Gew. der Mischung soll $0,810$ bis $0,815$ sein.

Einen Wassergehalt des Aethers kann man nach Bolley durch sein Verhalten gegen Gallusgerbsäure — Tannin — nachweisen. In völlig wasserfreiem Aether bleibt Gerbsäure völlig unverändert, gelblichweiß und pulverig. Enthält der Aether aber nur $\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, so ballt die Gerbsäure sich zusammen, bei 1 Proc. Wasser zerfließt sie zu einer dicken syrupartigen Flüssigkeit.

Geschichtliche Entwicklung der Aetherbildungstheorien. Wenn wir jetzt auch wissen, daß die Bildung des Aethers auf einer Anhydridbildung aus zwei Molekülen Alkohol beruht, so hat sich diese Erkenntniß doch erst sehr allmählig Bahn gebrochen. Sowohl über die Constitution, wie über die Bildungsweise des Aethers haben lange sehr heterogene Anschauungen geherrscht, die erst durch Williamson's Arbeiten 1851 ihren Abschluß gefunden haben.

Dumas¹⁾ hielt den Aether (nach der früher angenommenen Größe der Atomgewichte $C = 6$) für das erste Hydrat des bildenden Gases oder des Aethylens, $C_2H_4 + HO = C_2H_5O$. Der Alkohol war das zweite Hydrat $C_2H_4 + 2HO = C_2H_6O_2$.

Berzelius erklärte den Aether für das Oxyd eines zusammengesetzten Körpers und nannte diesen Aethyl.

¹⁾ Poggendorff's Annalen 12, 93.

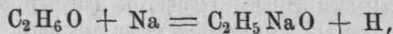
Er nahm an, das Aethyl, C_4H_5 , verhalte sich wie ein zusammengesetztes Element und könne die Rolle eines einfachen Körpers spielen, indem es sich ähnlich wie die Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Jod und anderen Körpern verbinde.

Diese zusammengesetzten Elemente nannte Berzelius Radicale und bezeichnete das Aethyl C_4H_5 durch Ae. Wir haben demnach — nach Berzelius' Schreibweise:

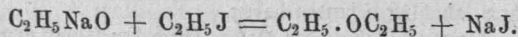
Ae — Aethyl	K — Kalium,
AeO — Aethyloxyd (Aether)	KO — Kali,
AeO.HO — Aethyloxydhydrat (Alkohol)	KO.HO — Kalihydrat,
AeCl — Chloräthyl	KCl — Chlorkalium,
AeS — Schwefeläthyl	KS Schwefelkalium,
AeO.C ₄ H ₅ O ₃ — essigsaures Aethyloxyd (Essigäther)	KO.C ₄ H ₅ O ₃ — essigsaures Kali,
AeO.NO ₅ — salpetersaures Aethyloxyd	KO.NO ₅ — salpetersaures Kali.

Das Aethyl müßte sich demnach gerade wie jedes Metall verhalten. Es zeigen sich jedoch manche nicht unwesentliche Verschiedenheiten, die namentlich in den Verbindungen bemerklich werden. Nach der Berzelius'schen Anschauung ist das Aethyloxyd, C_4H_5O , einem Metalloxyde analog, die zusammengesetzten Aether entsprechen den Salzen. Das Berzelius'sche Aethyloxyd verhält sich aber in vieler Beziehung gänzlich abweichend von den Metalloxyden, es hat keine basischen Eigenschaften, die Aetherarten unterscheiden sich in so mancher Hinsicht von den Salzen, worauf schon oben (S. 4) hingewiesen ist, daß eine Parallellstellung derselben nicht wohl thunlich ist. Weiter kommt aber noch in Betracht, daß der Aether zwar wohl in seiner quantitativen Zusammensetzung der ihm von Berzelius beigelegten Formel entspricht, aber ein doppelt so hohes Molekulargewicht besitzt, als sich nach dieser Formel ergibt. Der Berzelius'sche Körper, C_4H_5O , existirt nicht und kann nicht existiren. Die Zusammensetzung des Aethers muß, nach Berzelius'scher Schreibweise durch die Formel $C_8H_{10}O_2$, oder in jetziger Schreibweise durch die Formel $C_4H_{10}O$ ausgedrückt werden.

Williamson¹⁾ zeigte zuerst, daß der Aether ein Alkohol sei, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist und zwar auf folgende Weise. Durch Behandeln von Alkohol mit Natrium erhielt er einen Alkohol, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Natrium ersetzt ist, einen Natriumalkohol oder ein Natriumäthylat:



ließ er dann auf dieses Natriumäthylat Jodäthyl wirken, so zerlegte sich das Natriumäthylat mit diesem unter Bildung von Aether und Jodnatrium:



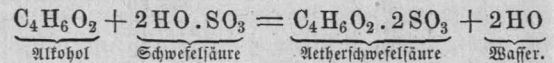
Damit war der Beweis geliefert, daß der Aether zwei durch ein Sauerstoffatom zusammengehaltene Aethyle enthält. Der Beweis wurde verstärkt durch die gleichzeitig erfolgte Entdeckung der gemischten Aether.

War somit die Constitution des Aethers durch Williamson aufgehehlt, so war es auch ihm vorbehalten,

die bei der Aetherbildung sich vollziehenden Prozesse auf richtige Weise zu interpretiren.

Berzelius¹⁾ und Mitscherlich²⁾ lehrten, der Alkohol wird von der Schwefelsäure in Aether und Wasser zerlegt, ohne daß die Schwefelsäure dabei chemisch thätig mitwirkt. Die Schwefelsäure wirkt nach ihnen durch den Contact oder durch die katalytische Kraft, d. h. auf dieselbe Weise wie, nach ihrer Annahme, das Ferment der Gese auf den Zucker, die Diastase auf die Stärke, das Gold und Silber auf das Wasserstoffsuperoxyd, der Braunstein auf das chlorsaure Kali. Durch diese Erklärung wurde kein Licht auf den Proceß geworfen, die Wissenschaft war dadurch um nichts weitergerückt, es war dadurch ein neuer Ausdruck eingeführt, nicht aber eine Erklärung gewonnen worden.

Liebig³⁾ stellte zuerst eine Theorie auf, welche auf chemische Grundsätze basirt war. Nach ihm entsteht der Aether durch Zerlegung der Aetherschwefelsäure. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Alkohol und Schwefelsäure zusammen erwärmt. Ihre Zusammensetzung wird — wenn man die Schwefelsäure nach der früheren Theorie als einbasische Säure betrachtet und das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 6 annimmt — durch die Formel $C_4H_5O.SO_3 + HO.SO_3$ oder $C_4H_5O_2.2SO_3$ ausgedrückt. Sie zerfällt nach Liebig's Annahme beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäure. Das eine Atom der Schwefelsäure tritt im wasserfreien Zustande aus, es findet aber in der Flüssigkeit hinreichende Mengen Wasser vor, um sich sofort wieder damit vereinigen zu können, denn bei der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Alkohol werden 2 At. Wasser frei, nach der Formel:



Bei der Destillation dunstet dann die Hälfte des frei gewordenen Wassers in dem Aethergase ab, während die andere Hälfte wieder als Hydratwasser in die Schwefelsäure eintritt. Sobald neuer Alkohol hinzukommt, bildet sich eine neue Menge Aetherschwefelsäure, indem die Flüssigkeit sich an den Berührungsstellen so weit abkühlt, daß diese Säure entstehen kann; sie wird aber, sobald die Temperatur wieder hinreichend steigt, sofort zerlegt. Es findet daher ein ununterbrochener Kreislauf statt, der Alkohol bildet Aetherschwefelsäure und Wasser, die erstere zerfällt in Aether und Schwefelsäure, diese bildet wiederum neue Aetherschwefelsäure zc.

Diese Erklärung des Aetherbildungsprocesses ist von Williamson dahin modificirt worden, daß er nicht die Aetherschwefelsäure sich für sich, unter Abspaltung von Aether und Bildung von Schwefelsäureanhydrid neben Schwefelsäurehydrat, zerlegen läßt, sondern daß er die Aetherschwefelsäure mit dem in der Mischung noch unverbunden enthaltenen Alkohol in Wechselwirkung treten läßt, wobei diese sich derartig zerlegen, daß das in der Aetherschwefelsäure enthaltene Aethyl den Platz im Alkohol einnimmt, welchen das typische Atom Wasserstoff in diesem inne hat, während dieses an die Stelle

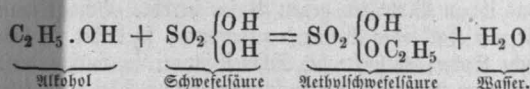
¹⁾ Berzelius' Jahresber. 15, 24.

²⁾ Poggendorff's Ann. 31, 273; 53, 95; 55, 209.

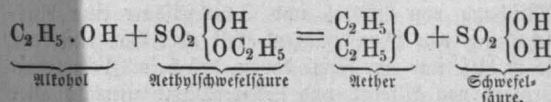
³⁾ Ann. Chem. 9, 31; 13, 27; 23, 31; 30, 129.

¹⁾ Ann. Chem. 77, 37; 81, 73.

des Aethyls in der Aetherschwefelsäure eintritt, dadurch die einbasische Aethylschwefelsäure in die zweibasische Schwefelsäure überführend. Es verlaufen daher die zwei Prozesse derartig neben einander, daß aus Alkohol und Schwefelsäure zuerst Aethylschwefelsäure und Wasser gebildet wird:



Die Aethylschwefelsäure setzt sich mit einem zweiten Molekül Alkohol derartig um, daß Aether einerseits und Schwefelsäure andererseits entsteht:



Die so regenerirte Schwefelsäure wird in Berührung mit neuen Mengen von Alkohol wieder in Aethylschwefelsäure verwandelt, das dabei frei werdende Wasser destillirt über, die Aetherschwefelsäure verwandelt neu hinzukommenden Alkohol in Aether und es würde der Proceß mit derselben Menge von Schwefelsäure beliebig lange fortgesetzt werden können, wenn nicht die oben bereits erwähnten Zersetzungsproducte die Unterbrechung endlich nöthig machten.

Graham¹⁾ wies nach, daß die Aetherschwefelsäure, wenn man sie mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 140° erhitzt, keinen Aether, sondern Alkohol liefert. Als er aber 1 Vol. Schwefelsäure mit 8 Vol. Alkohol auf dieselbe Weise einer Temperatur von 140° aussetzte, fand er, daß die geringe Menge Schwefelsäure hinreichend sei, um den ganzen Alkohol in Aether zu verwandeln. Er glaubte damals, in diesem Versuche eine Stütze der Contacttheorie gefunden zu haben. Es geht aber daraus hervor, daß bei Anwendung eines so hohen Druckes die Zersetzung des Alkohols durch die Aetherschwefelsäure dennoch stattfindet, wenigleich das dabei frei werdende Wasser nicht verdampfen kann.

Die Bildung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure ist auf diese Weise vollständig erklärt. Der Aether entsteht aber auch noch durch andere Körper, nämlich durch Einwirkung mancher Chlor- und Fluorverbindungen auf den Alkohol. Dieses Verhalten, sowie der ganze Aetherbildungsproceß, ist von Reynoso²⁾ näher studirt worden. Er fand, daß, wenn man ein gleiches Gewicht Manganchlorür und Alkohol in eine Glasröhre einschmilzt und diese 7 bis 8 Stunden bis auf 240° erhitzt, der Alkohol vollständig in Aether verwandelt werde. Chlorcobalt, Chlornickel, Chlorcadmium, Eisenchlorür, krystallisirtes Zinnchlorür verhalten sich im Wesentlichen dem Manganchlorür gleich. Nur sehr geringe Mengen von Aether werden durch Kupferchlorür und Quecksilberchlorid gebildet.

Reynoso glaubt diese Art der Aetherbildung dadurch erklären zu können, daß bei der hohen Temperatur und dem starken Drucke etwas Salzsäure durch Zersetzung der Salze durch den Alkohol oder durch das Wasser ent-

stehe. Diese wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf den Alkohol, unter Bildung von Chloräthyl und Wasser. Das Chloräthyl, sowie das Jod- und Bromäthyl, verwandeln sich aber in Berührung mit Alkohol, nach Reynoso's Versuchen, bei 240° in Aether und die entsprechenden Wasserstoffsäuren. Die letzteren verbinden sich wieder beim Erkalten mit dem Salze oder mit dem Metalloryde, aus welchem sie ausgetreten sind. Eine sehr kleine Menge Chloräthyl ist im Stande, eine große Menge Alkohol in Aether zu verwandeln, indem die nach Abscheidung des Aethers frei werdende Salzsäure dann von Neuem zur Bildung von Chloräthyl dient. Dieses verwandelt eine zweite Menge Alkohol in Aether und so fort, bis bei hinreichend langer Behandlung aller Alkohol zersetzt ist. Man muß daher wohl annehmen, daß das Chloräthyl für einen Augenblick bei der Temperatur bestehen könne, bei welcher es schon wieder zersetzt wird, denn sonst müßte die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine höchst geringe Menge Alkohol beschränkt sein. Reynoso führt zwar an, die Säuren seien selbst im Stande, die Verwandlung des Aethers zu bewirken; dieses ist aber wohl nicht anzunehmen, da es nicht möglich ist, Alkohol und Chlorwasserstoffsäure zusammen auf 240° zu erhitzen, da sich bei niedrigerer Temperatur schon Chloräthyl bildet. Dieses muß also unter allen Umständen die Zersetzung einleiten.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Schwefelsäure und die schwefelsauren Salze. Man nahm früher allgemein an, die Aetherschwefelsäure könne sich nur aus concentrirter Schwefelsäure und Alkohol bilden; Reynoso fand aber, daß stets Aether gebildet werde, wenn man Alkohol mit Schwefelsäure, deren Gehalt von der concentrirtesten Säure bis zu 1/2 Proc. variiren kann, auf 100 bis 200° erhitzt. Die Temperatur muß dabei um so höher und die Dauer um so viel länger sein, je verdünnter die Säure ist. Bei einem bedeutenden Ueberschuß von Alkohol bildet sich dabei nur Aether und Aetherschwefelsäure. Ist aber verhältnißmäßig viel Schwefelsäure zugegen und wird die Flüssigkeit höher erwärmt, so entsteht durch eine weitere Zersetzung Aethylen und andere Producte. In der bei weitem größten Anzahl der Versuche, wo Schwefelsäure und Alkohol zur Einwirkung gebracht wurden, fand sich Aetherschwefelsäure in größerer oder geringerer Menge.

Die schwefelsauren Salze verhalten sich ähnlich wie die Chloride. Die Salze, welche die Schwefelsäure am festesten gebunden enthalten, bilden geringe Mengen Aether. Dahin gehören das schwefelsaure Magnesium, das schwefelsaure Eisenorydul, Zink, Cadmium und das schwefelsaure Kobalt. Das schwefelsaure Uranoryd bildet eine große Menge Aether. Das Nidel- und Kupfersalz bilden Aether, werden dabei aber zersetzt. Die schwefelsaure Thonerde und ihre Doppelsalze ätherificiren den Alkohol bei 200° vollständig, ohne daß dabei eine Gasentwicklung stattfindet, dabei scheiden sich nur sehr geringe Mengen basischen Salzes ab. In höherer Temperatur — bei 240° — geht die Zersetzung weiter, so daß beim Dessuen der Röhre Gas auströmt. Die schwefelsauren Alkalien ergeben kein bestimmtes Resultat. Das schwefelsaure Eisenoryd und der Eisenaun, welche die Säure nur sehr lose gebunden enthalten, ätherificiren

¹⁾ Ann. Chem. 75, 108.

²⁾ Ann. Chem. 101, 10.

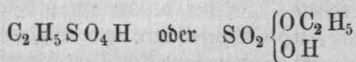
den Alkohol bei 240° vollständig, doch bei letzterem unter Bildung einer solchen Menge Gas, daß beim Oeffnen der Röhre eine starke Explosion entsteht.

Keynoso erklärt den Vorgang hier auf dieselbe Weise wie bei den Chloriden. Durch die Einwirkung des Wassers oder des Alkohols auf das neutrale Salz bei der Temperatur, bei welcher die Aetherbildung vor sich geht, kann eine kleine Menge Schwefelsäure frei werden, die dann Aetherschwefelsäure bildet, welche durch Einwirkung auf den Alkohol Aether und wiederum freie Schwefelsäure giebt. Bei dem Erkalten tritt die Schwefelsäure dem basischen Salze, das bei ihrer Ausscheidung entstanden, wieder zu, wenn nicht dieses basische Salz in der Hitze seine Löslichkeit in Säuren verloren hat.

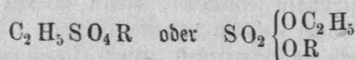
2. **Aetherschwefelsäure** (Schwefelweinsäure, Weinschwefelsäure, Aethylschwefelsäure) bildet, wie wir oben gesehen haben, den Uebergang vom Alkohol zum Aether. Sie hatte früher nur wissenschaftliches Interesse, in neuerer Zeit hat man sie aber, und namentlich ihre Salze, vielfach im Großen zur Gewinnung verschiedener Aetherarten gebraucht.

Man stellt die Aetherschwefelsäure dar, indem man gleiche Theile möglichst starken Alkohol und Schwefelsäure mischt, allmählig bis auf 100° erwärmt, nach 24 Stunden mit Wasser vermischt und mit Kreide oder Bleiweiß neutralisirt. Man hat dann ein lösliches ätherschwefelsaures Salz und unlöslichen schwefelsauren Kalk oder schwefelsaures Blei. Beide werden durch Filtration getrennt und das lösliche Salz im Wasserbade vorsichtig zur Krystallisation verdampft. Zur Darstellung der reinen Säure eignet sich das Bleisalz am besten, man zersetzt die vorher durch Verdampfen concentrirte Lösung desselben durch Schwefelwasserstoff, filtrirt die Säure von dem Schwefelblei ab und verdunstet sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure oder Chlorcalcium. Sie bildet dann eine syrupdicke Flüssigkeit von sehr saurem Geschmacke und von 1,315 bis 1,317 spec. Gew.

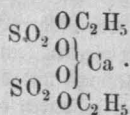
Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel:



ausgedrückt. Der Wasserstoff ihrer Hydroxylgruppe kann durch 1 At. Metall vertreten werden, und sie bildet damit neutrale Salze von der Formel:



worin R ein Atom eines einwerthigen Metalles bedeutet, also z. B. Kalium, Natrium. Bei einer Verbindung mit einem zweiwerthigen Metalle, wie z. B. Calcium, Magnesium, treten zwei Moleküle der Säure mit diesem zweiwerthigen Metalle zu einem neutralen Salze zusammen. So würde also z. B. das Calciumsalz der Aethylschwefelsäure zu schreiben sein:



Nach der früheren Ansicht betrachtete man die Aethylschwefelsäure als eine Verbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd mit Schwefelsäure, also wie ein saures Salz, in welchem die Hälfte der Schwefelsäure durch das basische Aethyloxyd neutralisirt sei. Daß aber in der Aetherschwefelsäure keine Schwefelsäure mehr enthalten ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Basen hervor. Bringt man sie mit Kalk oder Bleioxyd zusammen, so bildet sie lösliche Salze, enthielte sie Schwefelsäure, so müßte diese in Form von unlöslichem schwefelsaurem Blei oder sehr schwer löslichem schwefelsaurem Calcium abgetrennt werden. Sehen wir oben bei der Bereitung der Aethylschwefelsäure auf Zusatz von Kalk oder Bleioxyd zu der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure eine Ausscheidung von schwefelsaurem Kalk oder Blei eintreten, so ist diese nur eine Folge davon, daß beim Zusammenbringen von Alkohol und Schwefelsäure niemals aller Alkohol und alle Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure verwandelt wird. Der unzerstört gebliebene Rest der Schwefelsäure wird beim Neutralisiren an die betreffenden Metalle der basischen Dryde gebunden und als unlösliches Salz ausgeschieden, während die gebildete Aetherschwefelsäure auf gleiche Weise neutralisirt, lösliche Salze bildet.

Die Säure ist sehr leicht zersezbar, sie zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure, zwischen 125 und 140° mit Alkohol in Aether und Schwefelsäure. Ihre Salze sind dagegen beständig. Das technisch wichtigste derselben ist das ätherschwefelsaure Kalium — $SO_2 \begin{cases} OC_2H_5 \\ OK \end{cases}$. Man stellt es am leichtesten dar, wenn man die Mischung der Schwefelsäure mit Weingeist nur mäßig mit Wasser verdünnt und allmählig kohlen saures Kalium hinzufügt, bis die Säure gesättigt ist. Man läßt dann eine Zeit lang stehen. Das gebildete schwefelsaure Kalium wird größtentheils gleich als pulverförmiges Krystallmehl ausgeschieden, da es in Wasser nicht so leicht löslich ist wie die ätherschwefelsaure Verbindung; nach einiger Zeit ist noch mehr von diesem Salze ankrystallisirt, man filtrirt darauf durch ein leinenes Tuch, preßt aus und spült das schwefelsaure Kalium mit sehr wenig eiskaltem Wasser ab. Die Lösung wird in einer Porcellanschale im Wasserbade, am besten unter Zusatz einer kleinen Menge von kohlen saurem Kalium, verdampft, dabei scheidet sich noch etwas schwefelsaures Kalium aus, man gießt die übrige Lösung von diesem ab und läßt sie entweder krystallisiren oder verdampft sie zur Trockne. Der Zusatz von kohlen saurem Kalium wird gemacht, weil das neutrale ätherschwefelsaure Kalium beim Verdampfen anfängt, sich zu zersetzen in saures schwefelsaures Kalium und Alkohol; die alkalische Lösung ist weniger zu solcher Zersezung geneigt. Für alle Anwendungen im Laboratorium ist es am vortheilhaftesten, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne zu verdunsten, da man dann keine Mutterlauge erhält, welche schwer zu verwerthen sind, und da es bei der Darstellung der verschiedenen Aetherarten, wozu das Salz verwandt wird, durchaus nicht darauf ankommt, daß es absolut rein sei; ein geringer Gehalt von schwefelsaurem Kalium schadet dabei nichts. Man kann daher zur Neutralisation der Säure gewöhnliche Potasche anwenden.

3. **Chloräthyl**, C_2H_5Cl , entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol. Man destillirt zu seiner Bereitung 5 Th. Alkohol mit 5 Th. Kochsalz und 9 Th. Schwefelsäure. Das Destillat wird abgekühlt, das Kühlrohr reicht bis auf den Boden einer Flasche, die Wasser von 25° Wärme enthält. Hier wird der unversehrte Alkohol zurückgehalten, während das Chloräthyl gasförmig entweicht. Man läßt es dann durch einen Apparat gehen, der in einer Kältemischung ruht, und schmilzt nach Beendigung der Operation die Oeffnungen desselben, während er noch in der Kältemischung befindlich ist, mit dem Röhrohre zu. Nach dieser älteren Vorschrift erfolgt die Bildung des Chloräthyls unvollkommen, da ein großer Theil des Alkohols destillirt, ehe die Salzsäure auf ihn eingewirkt hat. Weit zweckmäßiger arbeitet man nach einem von Krüger¹⁾ etwas modificirten Verfahren von Groves²⁾. In einen, mit einem Rückflußkühler verbundenen Kolben bringt man 1 Th. wasserfreies Chlorzink und 2 Th. Alkohol von 95 Vol.-Proc. und leitet, zunächst ohne zu erwärmen, trockenes Chlorwasserstoffgas ein. Das aufwärts gerichtete Ende der Kühlvorrichtung ist mit zwei Waschflaschen verbunden, von denen die erste, zur Condensation von Salzsäure bestimmt, Wasser, die zweite concentrirte Schwefelsäure enthält, um das Chloräthyl vom Wasser zu befreien. Den hier entweichenden Dampf des Chloräthyls kann man entweder in einem mit Kältemischung umgebenen Gefäße condensiren, oder ihn von Alkohol, der bei 16° die Hälfte seines Gewichtes Chloräthyl löst, absorbiren lassen. Die mit Chlorwasserstoff kalt gesättigte Lösung wird unter beständigem Einleiten von Chlorwasserstoff erwärmt und im Sieden erhalten, bis aller Alkohol zersetzt ist und in den Waschflaschen keine Blasen von Chloräthylsdampf mehr auftreten. Aus der alkoholischen Lösung entweicht das Chloräthyl beim geringsten Erwärmen.

Das Chloräthyl ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, es siedet bei $+12,2^\circ$ und erstarrt noch nicht bei einer Temperatur von -29° ; sein spec. Gew. ist 0,9176 bei $8^\circ C$. (Pinnemann³⁾). Sein Dampf brennt mit grüner Flamme. Der Dampf wird von Wasser und von concentrirter Schwefelsäure nur in geringen Mengen aufgenommen, von Schwefelsäureanhydrid dagegen reichlich absorhirt. Wässrige Alkalien zerlegen das Chloräthyl, selbst unter hohem Drucke, bei 100° nur sehr langsam in Alkohol und Chlorwasserstoff.

Anhang. Leichtes Salzäther, Spiritus muriatico-aethereus. Mit diesem Namen wird ein Präparat bezeichnet, welches früher officinell war, jedoch in die deutsche Pharmacopöe von 1882 nicht wieder aufgenommen ist. Es wird erhalten, indem Alkohol mit Salzsäure und Braunstein, oder mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterzogen wird. Es stellt nicht eine bestimmte chemische Verbindung dar, sondern ist ein Gemenge von Weingeist, Chloräthyl, Aldehyd, Chloral und verschiedenen sonstigen Chlorsubstitutionsproducten.

Zu seiner Darstellung sind sehr verschiedene Vorschriften gegeben:

Erste Auflage der deutschen Pharmacopöe:

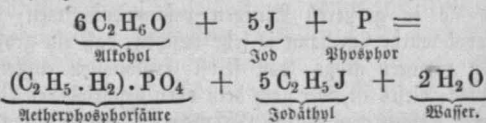
6 Th. rothe Salzsäure werden mit 24 Th. Spiritus gemischt und die Flüssigkeit in eine Retorte gegossen, in welcher so viel gröblich gepulverter Braunstein enthalten ist, daß dieser von der Mischung von Alkohol und Salzsäure nicht vollständig bedeckt wird. Es werden 25 Th. Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat wird mit Kalkmilch neutralisirt und rectificirt, wobei man von dem Destillate 21 Th. auffängt. Das spec. Gew. des Destillates sei 0,838 bis 0,842.

Die preussische Pharmacopöe verlangt 16 Th. Kochsalz, 6 Th. Braunstein, 12 Th. Schwefelsäure und 48 Th. Alkohol von 0,810 spec. Gew. Man destillire, bis 42 Th. übergegangen sind, schüttele diese mit etwas Magnesia, um freie Salzsäure zu binden, und rectificire im Wasserbade. Die Flüssigkeit soll 0,810 bis 0,813 spec. Gew. haben.

Nach der Hamburger Pharmacopöe werden 16 Th. Kochsalz mit 6 Th. Braunstein, 12 Th. Schwefelsäure und 48 Th. Alkohol von 0,840 spec. Gew. destillirt und der Proceß unterbrochen, sobald 36 Th. übergegangen sind. Sollte das Destillat sauer reagiren, so wird es mit gebrannter Magnesia geschüttelt und dann der Rectification unterworfen. Es hat ein spec. Gew. von 0,840 bis 0,850.

Das so erhaltene Präparat hat einen sehr angenehmen, aromatischen Geruch und wird daher unter dem Namen Salzäther manchmal als Zusatz zu verschiedenen Spirituosen benutzt.

4. **Jodäthyl**, C_2H_5J , ist in neuerer Zeit in der organischen Chemie und in der Industrie zur Darstellung gewisser Anilinfarbstoffe vielfach in Anwendung gebracht worden. Trotz des höheren Preises des Jodäthyls verwendet man es doch weit lieber als das Chlor- oder Bromäthyl, weil es eine viel höhere Reactionsfähigkeit als jene besitzt. Es entsteht, indem man Alkohol auf Jod und Phosphor einwirken läßt. Es treten dabei 6 Mol. Alkohol, 5 At. Jod und 1 At. Phosphor in Wechselwirkung und bilden 5 Mol. Jodäthyl, 1 Mol. Aetherphosphorsäure und 4 Mol. Wasser nach der Gleichung:



Man bedient sich zur Darstellung des in Fig. 5 gezeichneten Apparates. Den Kolben A füllt man etwa zur Hälfte mit starkem Alkohol und fügt einige Stücke Phosphor hinzu, befestigt darauf mittelst eines Korkes den Theil B, der aus einem gewöhnlichen Stechheber oder einem Vorstoß, wie man ihn bei Destillationen anwendet, bestehen kann. In den unteren Theil von B thut man einige Stücke grob zerstoßenes Glas, giebt eine Schicht Jod darauf, läßt dann abwechselnd Glas und Jod folgen, bis eine hinreichende Menge Jod zugegen ist, und setzt endlich auf die obere Oeffnung die lange Glasröhre C oder verbindet sie mit dem unteren

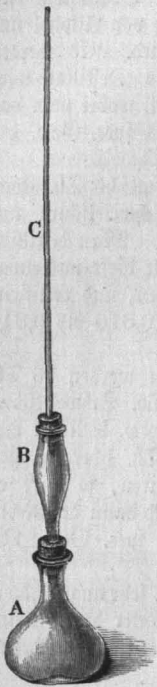
¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie II. Folge 14, 195.

²⁾ Ann. Chem. 174, 372.

³⁾ Ann. Chem. 160, 214.

Ende eines röhrenförmigen Kühlapparates. Der Kolben wird in ein Wasserbad gebracht und so lange erwärmt, bis der Alkohol anfängt zu kochen. Die Dämpfe steigen in den oberen Theil des Apparates, werden dort verdichtet, lösen beim Herabfließen Jod auf und bringen dieses so in kleinen Quantitäten mit dem Phosphor in Berührung. Ein Theil des Alkohols wird dann sofort zerlegt unter Bildung der oben angegebenen Producte. Das Sieden des Alkohols wird ununterbrochen fortgesetzt, so daß stets neue Mengen Jod gelöst und in den Kolben herabgebracht werden. Das entstandene Jodäthyl verdampft mit dem Alkohol, die Röhre C ist aber so lang, daß sich durch die Abkühlung der Luft Alles wieder verdichtet, wenn die Flüssigkeit im ruhigen Sieden erhalten wird. Man unterbricht den Proceß, sobald alles Jod gelöst ist, läßt erkalten, verdünnt die Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Wasser, entfernt den übrig bleibenden Phosphor und gießt die Lösung, aus der sich schon der größte Theil des Jodäthyls abgeschieden hat, in einen Destillationsapparat. Die Retorte wird in ein Wasserbad gesetzt und dieses bei einer Temperatur von 75° erhalten. Das Jodäthyl destillirt in Form einer schweren wasserhellen

Fig. 5.



Flüssigkeit über und kann dann höchstens noch eine geringe Menge Alkohol enthalten, während die Aetherphosphorsäure in der Retorte zurückbleibt. Um den Alkohol zu entfernen, schüttelt man das Destillat mit Wasser, worin das Jodäthyl nur sehr wenig löslich ist, gießt die leichte Flüssigkeit ab und entwässert das Jodäthyl durch eine Destillation über geschmolzenes Chlorcalcium.

Nach dieser Methode kann man in kurzer Zeit sehr große Mengen Jodäthyl darstellen, ohne irgend welche Vorsichtsmaßregel anwenden zu brauchen. Das Jod und der Phosphor reagiren sehr heftig auf einander, sobald sie in größeren Mengen zusammenkommen; der Alkohol würde sich dann so sehr erhitzen, daß ein großer Theil verloren ginge, daß selbst Explosionen entstehen könnten; dieses ist aber nach dem oben beschriebenen Verfahren, welches von A. W. Hofmann zuerst angewendet ist, nie zu befürchten, da die alkoholische Lösung, die selbst nur eine geringe Menge Jod enthält, nur tropfenweise mit dem Phosphor, und dann durch den ganzen Inhalt des Kolbens verdünnt, in Berührung kommt. Man kann den Apparat stundenlang sich selbst überlassen, ohne nachsehen zu müssen.

Nach einer neueren Methode von A. W. Hofmann¹⁾ bringt man den Phosphor in eine mit einem guten Kühlapparate verbundene tubulirte Retorte und übergießt ihn darin mit etwa $\frac{1}{4}$ des anzuwendenden Alkohols. In dem

Tubulus ist eine mit Hahn und Ausflußröhre versehene Glasugel befestigt, in welche man den Rest des vorher mit Jod gesättigten Alkohols bringt; man erhitzt die Retorte im Wasserbade bis zum Schmelzen des Phosphors und läßt dann die Jodlösung allmählig in die Retorte einfließen, wo augenblicklich Einwirkung erfolgt und Jodäthyl mit Alkohol überdestillirt; in dem Destillate löst man den Rest des anzuwendenden Jods und läßt diese Lösung wieder allmählig in die Retorte einfließen. Für die Darstellung größerer Mengen Jodäthyl ist es vortheilhaft, die ganze Menge des zu verarbeitenden Alkohols gleich anfangs zu dem Phosphor in die Retorte zu geben und das Jod in früher bereitetem Jodäthyl gelöst zufließen zu lassen. Gute Verhältnisse sind: 1000 g Jod, 700 g Alkohol von 0,84 spec. Gew., 50 g Phosphor.

Für die Bereitung des Jodäthyls in großem Maßstabe läßt sich der in Fig. 5 dargestellte Apparat, nach Reimann¹⁾, folgendermaßen modificiren. In ein großes Glasgefäß, Kolben oder Woulff'sche Flasche, bringt man 50 Gewth. gewöhnlichen Phosphor und 700 Gewth. Alkohol von 90° und befestigt mittelst eines Kautschukstopfens einen Bleitrichter luftdicht in dem Halse des Kolbens oder der Flasche, deren zweiter Hals in diesem Falle mit einem Stöpsel luftdicht verschlossen ist. In dem Bleitrichter liegt ein Sieb, eine mit kleinen Löchern durchbohrte Bleiplatte, und an die Ränder des Trichters ist ein langes weites Bleirohr angelöthet. Das obere Ende des Bleirohres läßt sich durch einen übergreifenden, in eine mit geschmolzenem Paraffin gefüllte Rinne eintauchenden Deckel verschließen. Unterhalb des Deckels mündet das untere Ende eines in kaltem Wasser liegenden Schlangenrohres in das Bleirohr. In das Bleirohr schüttet man 1000 Th. Jod, das im Trichter liegende Sieb hält das Jod zurück und verhindert, daß dasselbe in das Glasgefäß falle. Erwärmt man dann das Glasgefäß im Wasser- oder Dampfbade, so kommt der Alkohol bald zum Kochen, die Dämpfe steigen durch den Trichter in das Bleirohr, werden hier oder in dem Schlangenrohre condensirt, fließen dabei durch das Jod, sich mit demselben sättigend, und gelangen so in das Glasgefäß zurück, woselbst sofort durch die Einwirkung des Phosphors die Bildung des Jodäthyls beginnt. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis alles Jod gelöst ist, was man daran erkennt, daß der aus dem Bleirohre in das Glasgefäß zurückfließende Alkohol nicht mehr von gelöstem Jod gelb gefärbt ist, sondern farblos bleibt. Man nimmt dann den Apparat aus einander, gießt die Flüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Phosphor vorsichtig ab und wäscht sie mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction. Das zurückbleibende reine Jodäthyl kann durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt werden.

Beim Arbeiten im großen Maßstabe ist immer die Verwendung des so feuergefährlichen gewöhnlichen Phosphors nicht ohne Bedenken. Man hat ihn daher nach Personne's²⁾ Vorschlag jetzt allgemein durch amor-

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. 181, 220.

²⁾ Compt. rend. 52, 468; Jahresbericht der Chemie 1861, 607.

¹⁾ Ann. Chem. 115, 272.

phen Phosphor ersetzt. Dabei arbeitet man am besten nach dem von Rieth und Beilstein¹⁾ angegebenen Verfahren: In einem mit einer Kühlvorrichtung verbundenen Destillirapparate übergießt man 10 Th. rothen, amorphen Phosphor mit 50 Th. Alkohol von 90 Vol. Proc. und trägt in kleinen Portionen 100 Th. trockenes Jod ein. Nach 24 Stunden wird destillirt, das Destillat wird durch Waschen mit etwas alkalihaltigem Wasser von freiem Jod befreit und mit Dampfheizung rectificirt.

Endlich ist noch von Wanklyn folgende Methode empfohlen worden: Jodkalium wird in einem Destillirapparate mit Alkohol übergossen und durch eingeleitetes Gas von Salzsäure zerlegt. Es erfolgt dabei die Bildung des Jodäthyls durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf den Alkohol. Das Verfahren ist weitläufiger und umständlicher als jedes andere und gewährt auch sonst keine nennenswerthen Vortheile, so daß es zur Anwendung nicht empfohlen werden kann.

Das Jodäthyl ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Es siedet nach Frankland²⁾ bei 72,2° und hat 1,946 spec. Gew. Nach Linnemann³⁾ ist der Siedepunkt, bei einem Luftdruck von 760 mm 72,38° C.; das spec. Gew. bei 14,5° C. 1,9444. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich unter Einwirkung des Lichtes, zerfällt es sich unter Abscheidung von Jod.

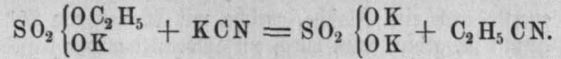
5. Bromäthyl, C₂H₅Br. Zu seiner Darstellung verfährt man nach Personne⁴⁾ wie bei der des Jodäthyls, indem man Brom auf Alkohol und amorphen Phosphor einwirken läßt.

Man verwendet dabei 40 Th. amorphen Phosphor, 150 bis 160 Th. absoluten Alkohol und 100 Th. Brom, letzteres wird in kleinen Antheilen zugesetzt. Als Ausbeute erhält man von 100 Th. Brom 115 bis 122 Th. Bromäthyl.

Das Bromäthyl ist eine wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter einem Drucke von 760 mm bei 38,78° C. liegt, sein spec. Gew. ist bei 13,5° C. 1,4685 (Linnemann⁵⁾). In Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar.

Das Bromäthyl siedet bereits bei sehr niedriger Temperatur und bedingt dadurch bei der Einwirkung auf die zu äthylirenden Substanzen eine außerordentlich hohe Dampfspannung in den Apparaten. Um diese zu umgehen, verwendet Hofmann statt des Bromäthyls eine Mischung von Bromamyl und Alkohol, welche sich allmählig in Bromäthyl und Amylalkohol zerlegt.

6. Cyanäthyl, C₂H₅CN, oder Propionitvil, C₃H₅N, entsteht beim Erhitzen eines feingepulverten Gemenges von gleichen Theilen ätherschwefelsaurem Kalium und Cyanalkalium (Pelouze⁶⁾):



Ferner bildet es sich durch Erhitzen von propionsaurem Ammonium mit Phosphorsäure-Anhydrid unter Abgabe der Elemente von zwei Molekülen Wasser (Dumas¹⁾):



Zur Darstellung wird nach Linnemann²⁾ das völlig trockene Gemenge von ätherschwefelsaurem Kalium und Cyanalkalium im Destillationsapparate erhitzt, so lange noch Flüssiges übergeht. Das Destillat ist ein Gemisch von Cyanäthyl, Isocyanäthyl und Alkohol, während eine Menge von anderen gasförmigen Zerlegungsproducten entweichen (Hofmann und Buckton³⁾). Das Destillat wird zur Zerstörung des Isocyanäthyls mit Salzsäure versetzt, der Rectification unterworfen, dann mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium geschüttelt, abgehoben, mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium, dann mit wenig fein gepulvertem, festem Chlorcalcium geschüttelt, mechanisch von letzterem getrennt, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt und mit trockenem kohlensaurem Kalium entwässert.

Das Cyanäthyl ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 96,7° siedet und bei — 68° erstarrt; spec. Gew. bei 15° C. 0,787, bei 4° 0,7998. In Wasser ziemlich leicht, in Salzlösungen unlöslich (Frankland und Kolbe⁴⁾). In Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich. Im reinen Zustande nicht giftig. Das Cyanäthyl ist nicht zu verwechseln mit dem ihm isomeren, gleichzeitig von A. W. Hofmann⁵⁾ und Gautier⁶⁾ entdeckten, höchst widerwärtig riechenden und giftigen Isocyanäthyl, welches bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkoholische Lösung von Aethylamin bei Gegenwart von Kalihydrat entsteht.

Ebenso wie das normale Cyanäthyl durch Wasserentzug aus propionsaurem Ammonium hervorgeht, so verwandelt es sich unter Aufnahme von Wasser, beim Kochen mit Alkalihydrat, in Propionsäure und Ammoniak. Auf gleiche Weise verhalten sich die Homologen des Cyanäthyls. Die Cyanide der Aetherarten bilden damit die Verbindung zu den um ein Atom kohlenstoffreicheren Säuren.

7. Salpetrigsäureäther, C₂H₅.ONO, Aethylnitrit oder Salpeteräther, wurde schon im Jahre 1681 von Kunkel entdeckt; er erhielt ihn, indem er Alkohol mit Salpetersäure destillirte, und nannte ihn Salpeternaphta. Seine Zusammensetzung wurde von Dumas und Boullay⁶⁾ ermittelt. Man stellt ihn in reinem Zustande am leichtesten nach der von E. Kopp⁷⁾ angegebenen Methode dar. Diese besteht darin, daß man gleiche Raumtheile Alkohol und gewöhnliche Salpetersäure mit Kupferdrehspänen in einen Destillationsapparat bringt. Dieser ist so eingerichtet, daß die Dämpfe

1) Ann. Chem. 126, 250.

2) Ann. Chem. 71, 171.

3) Ann. Chem. 160, 204.

4) Jahresber. d. Chem. 1861, 607.

5) Ann. Chem. 160, 212.

6) Ann. Chem. 10, 249.

1) Compt. rend. 25, 383.

2) Ann. Chem. 148, 252.

3) Ann. Chem. 100, 145.

4) Ann. Chem. 65, 288.

5) Ann. Chem. 146, 108, 119.

6) Ann. Chim. Phys. 37, 15.

7) Ann. Chem. 64, 320.

zuerst durch eine Flasche, welche mit Wasser von 25° gefüllt ist, gehen, dann durch ein Chlorcalciumrohr passieren und endlich in einer mit Schnee und Kochsalz umgebenen Vorlage verdichtet werden. Die Salpetersäure wird zuerst durch das Kupfer zerlegt, dabei entwickelt sich salpetrige Säure, die sich mit dem Alkohol derartig umsetzt, daß ihr Radical NO die Stelle des typischen Wasserstoffes in dem Alkohol einnimmt, während der Rest der Säure mit dem Wasserstoff des Alkohols Wasser bildet. Es wird bei der Reaction eine so beträchtliche Menge Wärme frei, daß der Proceß nur gegen das Ende durch äußere Erwärmung unterstützt zu werden braucht. In der Vorlage findet sich dann eine hellgelbe, nach Aepfeln riechende und schmeckende Flüssigkeit, die 0,947 spec. Gew. bei 15° hat. Der Siedepunkt des Salpetersäureäthers liegt nach Liebig bei 16,4°. Er kann daher nur durch sorgfältige Abkühlung condensirt und muß in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. In Wasser ist er wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, wird durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung abgetrieben.

Außer obiger Darstellungsweise sind noch zahlreiche andere angegeben worden. Eine ältere Methode von Black ist von Berzelius¹⁾ warm empfohlen worden. Er beschreibt sie folgendermaßen: In eine cylindrische Flasche gießt man 9 Th. Weingeist von 0,830 spec. Gew.; vermittelt eines langen, bis auf den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr feiner Oeffnung läßt man dann 4 Th. destillirtes Wasser unter den Alkohol fließen, mit der Vorsicht, daß sie sich nicht vermischen, und gießt darauf mit derselben Vorsicht unter das Wasser 8 Th. concentrirte rauchende Salpetersäure, so daß die Flasche nun drei Schichten enthält, von denen die unterste Säure, die mittlere Wasser und die obere Alkohol ist. Die Flasche muß damit bis zu vier Fünftel angefüllt und muß wenigstens dreimal so hoch als weit sein, wenn nicht die Wasserschicht zu dünn werden soll. Die Flasche wird an einen Ort gestellt, dessen Temperatur 15° nicht überschreiten darf, und so, daß sie nicht von der Stelle genommen zu werden braucht, nachdem die Flüssigkeiten eingefüllt sind. Die Oeffnung der Flasche wird mit einem Kork verschlossen, durch den eine feine Röhre geht, die bis auf den Boden einer schmalen, zur Hälfte mit Weingeist gefüllten Flasche reicht. Säure und Alkohol begegnen sich allmählig im Wasser, welches sich anfangs gelinde trübt, blau, dann grün und zuletzt farblos wird. Es stellt sich eine von einem eigenen klingenden Laut begleitete schwache Gasentwicklung ein. Anfangs entwickelt sich Kohlenstoffgas, darauf folgt Stickstoffgas, dessen Menge allmählig zunimmt, während die Kohlenensäure sich stets verringert, ohne aber ganz aufzuhören. Die Flüssigkeiten vermischen sich nach und nach, so daß die Wasserschicht immer weiter heruntersinkt; zuletzt bleiben nur zwei Schichten übrig, von denen die obere schwach gelb gefärbt und Salpetersäureäther ist, während die untere farblos und sauer ist. Zu Ende der Aetherbildung entwickelt sich außer den schon genannten Gasen auch noch eine geringe Menge Stickoxydulgas. Die Menge der Gase ist nicht groß, sie ent-

weichen aber mit Aetherdampf gesättigt, weshalb man sie durch den Alkohol leitet. Dieser absorbiert den Aether und kann bei der nächsten Operation statt reinen Weingeistes angewendet werden. Nach 48, höchstens 60 Stunden ist die Aetherbildung beendet, man öffnet die Flasche und nimmt den Aether mit einer Pipette ab. — Bei dieser Operation wird der Aether auf eine ungemein einfache Weise, ohne Destillation, gebildet.

Außer diesen sind noch viele andere Verfahren zur Bereitung dieses Aethers angegeben. Thenard bringt gleiche Theile Weingeist und concentrirte Salpetersäure in eine Retorte und erwärmt gelinde, bis eine Gasentwicklung eintritt. Der Aether bildet sich dabei allerdings, allein manchmal geht der Proceß mit so gewaltiger Heftigkeit vor sich, daß der ganze Apparat zertrümmert wird; außerdem bilden sich noch manche andere Producte, namentlich Aldehyd, von dem der Aether sehr schwer zu befreien ist. Hieraus erklärte es sich, daß Thenard den Siedepunkt des Aethers so bedeutend höher fand als Liebig. Sein Product war wahrscheinlich nicht rein.

Liebig¹⁾ leitet Salpetersäuregas, welches er in einer geräumigen Retorte aus 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,300 spec. Gew. entwickelt, in eine mit einem Gemisch von 2 Th. Weingeist von 85 Proc. und 1 Th. Wasser gefüllte Flasche, und kühlte diese so weit ab, daß ihre Temperatur nicht über 14 bis 15° steigen kann. Dieses kann nur erreicht werden, indem man die Flasche in ein Frostgemisch stellt, da die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Alkohol so heftig ist, daß dieser sich leicht zum Sieden erhitzt. Zur Vorsicht verbindet man mit diesem Apparate noch einige Woulff'sche Flaschen, die eine gesättigte Lösung von Kochsalz enthalten; in ihnen findet sich nach beendigter Operation stets noch eine geringe Quantität des Aethers. Die ganze Menge desselben wird darauf gesammelt, mit Wasser geschüttelt, durch Chlorcalcium entwässert und endlich nochmals destillirt.

Nach Grofourdi²⁾ destillirt man Alkohol mit salpetersaurem Kalium und Schwefelsäure. Das Kaliumsalz stellt man dar, indem man 100 Th. Kalisalpeter fein pulvert, mit 12 Th. Kienruß mischt und die Masse dann in einem hessischen Tiegel schmilzt. Es entsteht dabei eine ziemlich heftige Verpuffung; sobald diese vorüber und die Masse in Fluß gerathen ist, entleert man den Tiegel, pulvert das salpetersaure Kalium, bringt 25 Th. davon in eine Retorte und übergießt sie unter Umschütteln mit 10 Th. Alkohol von 85 Proc. Dann mischt man 7½ Th. Alkohol mit 12 Th. Schwefelsäure und fügt dieses, nachdem es vollständig erkaltet ist, in kleinen Portionen zu dem Inhalt der Retorte. Man läßt diese 48 Stunden lang in einem kühlen Raume stehen, schüttelt dabei häufig um und erwärmt erst nach Verlauf dieser Zeit auf 25°. Der größte Theil des Aethers destillirt dabei über und findet sich in reinem Zustande in dem gut abgekühlten Condensationsapparate. Man kann noch eine größere Menge davon gewinnen, wenn man die Masse, welche in der Retorte zurückbleibt, mit Wasser vermischt und nochmals bei einer Temperatur

¹⁾ Lehrbuch (5. Aufl.) 5, 644.

¹⁾ Ann. Chem. 30, 143.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1851, 514.

von 45° destillirt. Das so erhaltene Product ist aber nicht so rein wie das vorige.

Nach Feldhaus stellt man sich das salpétrigsaure Kalium durch eine Modification der von Stromeyer angegebenen Methode dar. Kalisalpeter wird in einem eisernen Gefäße geschmolzen und nach und nach ein gleiches Gewicht metallisches Blei in kleinen Portionen zugesügt. Das Blei wird dabei auf Kosten der Salpétrisäure in Dryd verwandelt, während salpétrigsaures Kalium mit mehr oder weniger unzersehtem Salpeter zurückbleibt. Bei einer Darstellung des Aethers werden 500 g des geschmolzenen Kaliumsalzes, worin 68 Proc. salpétrigsaures Kalium, mit 1 l Alkohol von 45 Proc. übergossen und allmählig ein Gemisch von 500 g Schwefelsäure, ebenso viel Alkohol und Wasser hinzugesügt; es destilliren bei guter Abkühlung mit Eiswasser 235 g des reinen Aethers.

Der reine Salpétrigsäureäther kann wegen seiner großen Flüchtigkeit nicht wohl angewendet werden. Man stellt ihn für den praktischen Gebrauch daher stets auf die Weise dar, daß er gleich mit einer großen Menge Weingeist vermischt erhalten wird. Er bildet so den Salpétergeist, Spiritus nitrico-aethereus, oder den Spiritus nitri dulcis der Pharmakopben. In der deutschen Pharmakopöe von 1882 ist folgende Vorschrift aufgenommen:

48 Th. Spiritus von 90 Proc. werden in einer Retorte mit 12 Th. Salpétrisäure von 1,185 spec. Gew. gemischt, nach 12 stündigem Stehen werden bei gelinder Wärme 40 Th. Flüssigkeit abdestillirt. Das saure Destillat wird mit verbrannter Magnesia geschüttelt, bis die saure Reaction verschwunden ist und dann aus dem Wasserbade rectificirt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit sei 0,840 bis 0,850.

Bei der Einwirkung der Salpétrisäure auf Alkohol entsteht nicht allein Salpétrigsäureäther, sondern eine Reihe von anderen Producten, die theils in das Destillat mit übergehen, theils in der Flüssigkeit in der Retorte bleiben. Von ersteren ist namentlich Aldehyd zu erwähnen, welches bei seiner Drydation zu Essigsäure mit zum Sauerwerden des Aethers beiträgt. Im Rückstande ist Oxalsäure, Zuckersäure, Apfelsäure, Glycolsäure und Glyoxalsäure enthalten.

Diese Producte der Drydation des Alkohols werden in größerer oder geringerer Menge gebildet werden, je nach der Concentration und Quantität der angewandten Säure und je nach der Leitung der Destillation. Es ist daher sehr schwierig, einen Salpéteräther von constanter Zusammensetzung zu haben. Um diesem Uebelstande abzuweichen, empfahl Feldhaus¹⁾ eine Mischung von 8 Th. reinem Salpétrigsäureäther und 2 Th. Essigsäureäther in 90 Th. Alkohol zu lösen.

Der Salpéteräther zerfällt beim Aufbewahren sehr leicht unter Bildung einer geringen Menge Salpétrisäure. Um diese unschädlich zu machen, legt man eine geringe Menge neutrales weinsaures Kalium in die Vorrathsfaschen. Die entstehende Salpétrisäure zerfällt das neutrale Salz unter Bildung von Salpeter und saurem weinsaurem Kalium. Außerdem kommen in dem

sauren gewordenen Aether Ameisensäure, Essigsäure u. vor, die entweder erst durch freiwillige Zerlegung des Aethers oder gleich bei der Darstellung als Drydationsproducte des Alkohols gebildet sein können.

Mohr hat die von Kopp angegebene Methode zur Darstellung des Salpéterätherweingeistes modificirt. Man mischt Weingeist von 0,833, Wasser und Salpétrisäure von 1,200, von jedem 24 Th., und setzt 4 Th. Kupferdrehspäne zu. Von diesem Gemenge zieht man 24 Th. Destillat ab, versetzt es mit Ladmustinctur und stumpft die freie Säure mit etwas Aetzkali oder Natronlösung, tropfenweise zugesetzt, ab, bis die Ladmustinctur blau wird. Das Destillat wird rectificirt, davon werden 8 Th. aufgefangen und mit 16 Th. Weingeist von 0,833 spec. Gew. versetzt, wodurch das Product der Menge des ursprünglich angewandten Weingeistes gleichkommt. Das durchaus nicht saure Präparat wird in ganz anzufüllenden kleinen Gläsern von 60 bis 100 g Inhalt verwahrt, welche einzeln angebrochen und aufgebraucht werden. Dieser Salpétrisäureätherweingeist ist sichtbar gelb von Farbe, ungemein kräftig und rein riechend.

In England und Amerika findet der Salpéteräther vielfach Verwendung zur Aromatisirung von Branntweinen und zu anderen Zwecken. Nach einer Mittheilung von Stinde¹⁾ bereitet man ihn folgendermaßen im großen Betriebe:

Eine Steinkrufe von mindestens 60 kg Inhalt, wie sie zur Darstellung von Chlorgas benutzt wird, wird auf einem Dreifuß so in einen Cylinder von Eisenblech gestellt, daß der Hals über den Rand des Cylinders hervorsteht. Der Raum zwischen der Krufe und den Cylindereänden ist vollständig mit Matten oder sehr grober Packleinwand auszufüllen. In den unteren Theil des Cylinders mündet ein Dampfrohr, während ein am Boden des Cylinders angebrachter Hahn dazu dient, das Condensationswasser abzulassen. Ein Deckel von Eisenblech mit einem mittleren Ausschnitt, durch welchen der Hals der Krufe geht, verschließt den Cylinder. Die Krufe wird mit 30 kg fuselfreiem Spiritus von 90° gefüllt, zu welchem in kleinen Antheilen 7,5 kg rohe Salpétrisäure von 36° B. gesetzt werden.

In den Hals der Krufe wird ein genau passendes Rohr von reinem Zinn geschoben. Das Rohr ist zweifachentlig gebogen und an dem einen Ende mit einem ringförmigen Ansatz versehen, um ein zu tiefes Hineingleiten in das Innere der Krufe zu verhindern. Die Fugen zwischen dem Rohransatz und dem Hals der Krufe werden mit einem steifen Brei von Leinsamenmehl und heißem Wasser verstrichen und der größeren Sicherheit wegen über diesem Kitt mit einem nassen Streifen von Leinwand umwickelt. Das andere Ende des Zinnrohres, welches hier die Stelle eines Helmes der Destillirblase vertritt, wird auf gleiche Weise mit einer in einem großen Kühlfaß liegenden langen zinnernen Schlange verbunden.

Nachdem Alles vorgerichtet ist, läßt man anfangs wenig Dampf in den eisernen Cylinder strömen, um den Apparat langsam anzuwärmen, erst nach und nach steigert man den Dampfstrom. Die eingelegten Matten

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1860, 401.

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. 184, 367.

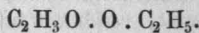
verhindern das Zerspringen der Steinkrue, was ohne diese Vorsichtsmaßregel unfehlbar erfolgen würde. Nach etwa zehn Minuten beginnt die Destillation; der Dampfstrom wird gemäßigt und Sorge getragen, daß der Aether in einem ununterbrochenen, etwa federkielgedicken Strahle übergeht.

Sobald das Destillat bei gleichem Dampfzutritt anfängt, tropfenweise zu laufen, wird der Dampfahnh geschlossen und die Operation unterbrochen. Bei gutem Gange tritt dieser Zeitpunkt nach sechs bis sieben Stunden ein.

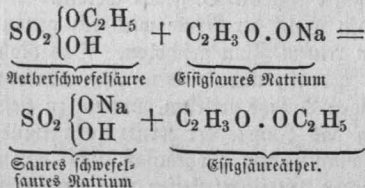
Die Krue wird am folgenden Tage — ohne den Rückstand zu entfernen — auf dieselbe Weise beschickt. Am dritten Tage werden jedoch nur 15 kg Spiritus nachgegossen und übergetrieben.

Die vereinigten Destillate kommen in eine kupferne Destillirblase mit doppelten Wänden, zwischen welche Dampf gelassen werden kann, und werden mit trockenem Kalkhydrat neutralisirt. Das mit der Blase verbundene Kühlrohr besteht aus Zinn und wird mit einem schnabelartigen Aufsatz versehen, der in eine mit 2 kg Spiritus halb angefüllte Flasche taucht. Ein schwacher Dampfstrom reicht zur Destillation hin. Das erste Destillat ist dunkelgelb und enthält große Mengen von Aldehyd. Man hat sich sehr vor der Einathmung der Dämpfe desselben, welche trotz sorgfältiger Kühlung nur unvollständig zu verdichten sind, zu hüten, da sie Betäubung und Kopfschmerzen, sowie Entzündung der Augen hervorrufen. Sobald das Destillat farblos ist und auf Lackmuspapier nicht mehr reagirt, nimmt man die Vorlage fort und erlegt sie durch einen großen Ballon, in welchem man das ganze Destillat sammelt. Die Destillation muß rasch zu Ende geführt werden, weil sonst gefärbter Aether kommt.

8. Essigsäureäther oder Essigäther,



Der Essigsäureäther entsteht, indem essigsaures Natrium durch Aethylschwefelsäure zersetzt wird:



1 Mol. Schwefelsäure oder 98 Th. werden mit 1 Mol. Alkohol oder 46 Th., oder mit 1 Mol. Spiritus von 90°, der 85,75 Proc. absoluten Alkohol enthält, mithin mit 53,6 Th. Spiritus gemischt und mit 1 Mol. oder 82 Th. wasserfreiem essigsaurem Natrium destillirt. Da die Schwefelsäure des Handels stets 5 bis 6 Proc. Wasser enthält, so ist dem Rechnung zu tragen und 105 bis 106 Th. zu verwenden, wobei man sicher ist, die Gesamtmenge des essigsauren Natriums zu zersetzen. Es sind zur Bereitung dieses Präparates häufig andere Vorschriften gegeben; so zeichnet sich namentlich die der früher gültigen preussischen Pharmacopöe (die deutsche Pharmacopöe läßt den in Fabriken bereiteten Essigäther zu)

durch eine viel zu große Menge Alkohol aus, der nicht allein nutzlos verloren geht, sondern auch bei der Bereitung durch schwierige Operationen erst wieder zu entfernen ist. Da der Vorschrift der Pharmacopöe gemäß ein Gemisch reines Präparat und nicht eine Mischung von Essigsäureäther mit Alkohol gefordert wird, so ist die Vorschrift zweckmäßig auf das angegebene Molekularverhältniß zurückzuführen. Zur Bereitung kann man das im Handel vorkommende rohe essigsaure Natrium anwenden, welches fast weiß und höchstens durch Spuren von Schwefelsäure und Chlor verunreinigt ist, die hier aber nicht schädlich wirken. Das krystallisirte Salz wird in einem eisernen Kessel erhitzt, wobei es zunächst in seinem Krystallwasser schmilzt. Unter beständigem Rühren läßt man das Wasser vollständig verdampfen, bis eine ganz trockene Salzmasse zurückbleibt. Man kann diese ziemlich stark erhitzen, ohne eine Zerstörung der Essigsäure befürchten zu brauchen. Das trockene Salz wird sofort gepulvert, durch ein nicht zu feines Sieb geworfen und in verschließbaren Gefäßen zum Gebrauch aufbewahrt.

Die Destillation des Aethers kann im Großen in einem eisernen Kessel vorgenommen werden, der durch einen Deckel verschließbar und durch einen kupfernen Helm mit einem Kühlapparat, einem in Wasser liegenden Schlangenrohr, verbunden ist. In den Kessel bringt man die erforderliche Menge concentrirte Schwefelsäure, fügt unter starkem Umrühren den Alkohol hinzu und läßt die Mischung 24 Stunden stehen. In dieselbe wirft man das trockene essigsaure Natrium, mischt es durch Umrühren sorgfältig mit der Aetherschwefelsäure, dichtet alle Fugen des Apparates und erhitzt anfangs gelinde. Die Destillation geht ruhig und gleichmäßig von Statten, man regulirt dabei das Feuer in dem Maße, wie der Aether aus dem Schlangenrohr abfließt. Eine so gleichmäßige Destillation erreicht man aber nur, wenn das essigsaure Natrium als Pulver in die Säure eingetragen und gut mit dieser gemischt ist. Sind große Stücke des Salzes vorhanden, oder hat sich das Pulver zusammengeballt, so tritt manchmal bei verstärktem Feuer eine so plötzliche Bildung des Aethers ein, daß die Dämpfe im Kühlapparate nicht verdichtet werden können, sondern gewaltsam entweichen oder, wenn sie durch den Condensator sich nicht rasch genug einen Ausweg verschaffen können, sogar den Apparat auseinanderreiben können. Es kommt dieses daher, daß die größeren Stücke in der überhitzten Säure schwimmen, ohne von dieser durchdrungen zu sein, bis sie dann plötzlich zerfallen und so eine Masse von Aetherdämpfen bilden.

Man setzt die Destillation so lange fort, bis das zuletzt Uebergehende nicht mehr brennbar ist. Bei obigen Verhältnissen werden 88 Th. Essigsäureäther gebildet, außerdem geht stets etwas Wasser mit über, man braucht daher die Destillation nicht eher zu unterbrechen, bis wenigstens 90 Th. roher Aether in der Vorlage enthalten sind.

Der rohe Aether enthält stets mehr oder weniger Wasser, etwas Alkohol und eine geringe Menge freier Essigsäure. Bei den angegebenen Verhältnissen kann der Alkoholgehalt des Aethers jedoch nur sehr gering sein. Zur Neutralisation der Essigsäure fügt man etwas

gebrannte Magnesia hinzu, oder schüttelt mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium, bis die saure Reaction verschwunden ist. Zur Aufnahme des Wassers und des Alkohols fügt man so viel scharf getrocknetes, aber nicht geschmolzenes Chlorcalcium hinzu, als davon gelöst wird, und läßt die Flüssigkeit mit einem Ueberschuß des Salzes einen Tag lang stehen. Das Chlorcalcium verbindet sich mit Wasser und Alkohol und scheidet sich als schwere Flüssigkeit unter dem Aether ab. Den Aether gießt man ab und bringt ihn in ein Rectificationsgefäß — eine kupferne durch Dampf geheizte Blase mit Kühlrohr. Den Aether destillirt man bei gelinder Wärme ab, und fängt nur das letzte, etwa ein Zehntel, in einer besonderen Vorlage auf, um dieses bei der nächsten Operation noch einmal zu rectificiren.

Nach Großschopf destillirt man in einer kupfernen, durch Dampf heizbaren Blase 20 kg gepulvertes, wasserfreies essigsaures Natrium mit einem erkalteten Gemisch von 23 kg concentrirter Schwefelsäure und 18,5 kg fuselfreiem Alkohol von 95°. Man setzt die Destillation, unter fortwährendem Umrühren mittelst eines in der Blase befindlichen Rührwerks, so lange fort, als noch eine nach Essigäther riechende und schmeckende Flüssigkeit übergeht. Das Rohdestillat von 27,5 bis 28 kg vertheilt man in Flaschen, die zu zwei Drittel davon gefüllt werden, füllt sie mit Wasser und giebt so viel kohlen-saures Kalium zu, bis die Flüssigkeit beim Umschütteln nicht mehr sauer reagirt, zieht alsdann die sich unter dem Aether abscheidende wässerige Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab und wäscht den Aether durch Schütteln mit Wasser und Absetzen noch mehrere Male aus. Das Waschwasser nimmt dabei eine nicht unbedeutliche Menge Essigäther auf, man sammelt es daher und unterwirft es einer Rectification, wobei man alkoholhaltigen Essigäther erhält. Der durch die Neutralisation und durch das Waschen von Essigsäure und Alkohol befreite Aether wird, um ihn zu entwässern, mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht und endlich über etwas Magnesia rectificirt. Man erhält so 18 bis 18,5 kg reinen Essigäther.

Der Essigsäureäther ist eine wasserhelle Flüssigkeit, von ätherisch angenehmem Geruch. Er siedet bei 77,0°, sein specifisches Gewicht ist bei 15° C. 0,9068 (Linne-mann).

Die deutsche Pharmacopöe normirt das specifische Gewicht für das zu pharmaceutischen Zwecken zu verwendende Präparat zu 0,900 bis 0,904, den Siedepunkt zu 74 bis 76° den Gehalt an reinem Aether zu 98 bis 99 Proc. Der reine Essigsäureäthyläther löst sich in 11 bis 12 Th. Wasser, ein Alkoholgehalt oder zugefügtes Wasser erhöht die Löslichkeit. Die Löslichkeit in Wasser ist daher ein Kriterium für die Reinheit. Nach der deutschen Pharmacopöe darf der Essigäther an sein gleiches Volum Wasser nicht mehr als ein Zehntel abgeben. Zur Ausführung dieser Prüfung bedient man sich eines geradwandigen, unten geschlossenen Rohres, welches in 20 einzelne Cubiccentimeter getheilt ist. In denselben werden 10 cem Wasser abgemessen, und 10 cem Essigäther zugefügt. Das mit einem weichen Stöpsel verschlossene Rohr wird ein paar Minuten lang kräftig umgeschüttelt, dann aufrecht stehend der Ruhe

überlassen, wobei der Aether sich in scharf begrenzter Schicht über dem Wasser ablagert. Beträgt die untere wässerige Schicht mehr als 11 cem, so ist der Aether einer neuen Rectification zu unterziehen. Die Reaction des Aethers muß neutral sein und dauernd neutral bleiben. Der absolut reine Aether ist in dieser Hinsicht sehr beständig, während ein Wassergehalt ihn zur Zersetzung unter Säurebildung geneigt macht.

9. Ameisensäureäther, CHO.OC₂H₅. Dieser Aether, wie die übrigen hier folgenden Aetherarten, wird vielfach zur Darstellung der sogenannten Essenzen fabricirt, die benutzt werden, um den Geruch mancher Pflanzentheile, Früchte u. dgl. nachzuahmen und sie auf Flüssigkeiten, Getränke, Spirituosen, Confitüren zu übertragen.

Der Aether bildet sich, wenn Ameisensäure auf Alkohol einwirkt, oder wenn man Aetherschwefelsäure oder eine Mischung von Alkohol und Schwefelsäure mit ameisen-sauren Salzen zusammenbringt, oder endlich, wenn Ameisensäure im Moment ihrer Entstehung mit Alkohol in Verührung ist.

Am einfachsten dürfte folgendes von Porin¹⁾ empfohlene Verfahren sein:

In einem geräumigen Destillirapparate, der so mit dem Kühlrohre verbunden ist, daß das Destillat beständig zurückfließt, bringt man 1 Gewth. syrupdickes Glycerin und fügt ein Viertel seines Gewichtes krystallisirte Oxalsäure und ebenso viel Alkohol von 90 bis 95 Proc. hinzu. Bei gelindem Erwärmen tritt bald eine lebhaft Gasentwicklung ein. Die Oxalsäure spaltet sich in Verührung mit dem Glycerin geradeaus in Ameisensäure und Kohlen-säure nach folgender Gleichung:



Das Glycerin wird dabei nicht verändert. Die sich bildende Ameisensäure verwandelt den vorhandenen Alkohol unter Abscheidung von Wasser in den Aether der Ameisensäure. Wenn bei anhaltendem Erwärmen die Entwicklung der Kohlen-säure nachläßt, so fügt man dieselbe Menge von Oxalsäure und Alkohol wieder zu dem Inhalte des Destillirapparates, erwärmt von Neuem, bis sich nur noch wenig Kohlen-säure entwickelt, und giebt dann nach einander noch zweimal dieselbe Menge von Oxalsäure und Alkohol zu, so daß man schließlich ebenso viel Oxalsäure verbraucht hat, wie man Glycerin angewendet hat. Nach beendigter Kohlen-säureentwicklung kehrt man den Kühlapparat um und destillirt den Aether ab. Das zurückbleibende Glycerin wird darauf wieder zur Syrupsdicke concentrirt und kann von Neuem gebraucht werden.

Das Destillat ist durch Zusatz von Magnesia von freier Säure zu befreien, durch Schütteln mit Chlorcalcium Wasser und Alkohol abzuschneiden, worauf der reine Aether durch Rectification gewonnen wird.

Der Ameisensäureäther ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem Geruch, 0,945 spec. Gew., Siedepunkt

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1865, 297; Dingler's polyt. Journ. 178, 304.

54,3° C., in 9 Th. kaltem Wasser löslich, in jedem Verhältnisse mit Alkohol und Aether mischbar.

Nach einem anderen, von Wöhler angegebenen Verfahren, von Stinde¹⁾ beschrieben, läßt man Braunstein und Schwefelsäure bei Anwesenheit von Alkohol auf Stärkemehl einwirken, wobei durch den Sauerstoff des Mangansuperoxyds das Stärkemehl in Ameisensäure, Kohlenäure und Wasser verwandelt wird, von denen dann die Ameisensäure den Alkohol ätherificirt. In einen 1,3 m hohen eisernen, inwendig mit Blei ausgelegten Kessel von 75 cm Durchmesser, auf welchen ein eiserner, ebenfalls mit Blei ausgekleideter, durch ein Ableitungsrohr mit dem Schlangenrohr eines Kühlapparates in Verbindung stehender Deckel luftdicht aufgeschoben werden kann, bringt man 4,5 kg Stärkemehl und 14,5 kg Braunstein von 85 Proc. Mangansuperoxyd (bei geringerem Gehalte des Braunsteins muß entsprechend mehr davon verwendet werden) und fügt eine abgekühlte Mischung von 14 kg Schwefelsäure und 10 kg Spiritus von 80° hinzu. Man erwärmt, indem man Dampf in den Kessel leitet, unterbricht aber die Zuleitung des Dampfes sofort, sobald man bemerkt, daß der Deckel des Apparates heiß wird. Der Proceß, durch die Wärme einmal eingeleitet, verläuft ohne weiteres Zuthun, die durch die Zersetzung frei werdende Wärme genügt, um die Destillation zu Ende zu führen. Anfangs destillirt eine geringe Menge von unverändertem Alkohol, diesen fängt man in einem besonderen Gefäße auf und sammelt das Destillat, sobald es einen eigenthümlichen, an Arak erinnernden Geruch zeigt. Erst wenn der Aether tropfenweise und langsam zu destilliren anfängt, leitet man einen schwachen Dampfstrom in den Apparat, entfernt jedoch die Vorlage, um das folgende Destillat für sich aufzufangen. Die freiwillig abdestillirte Flüssigkeit ist der Ameisenäther des Handels. Das darauf folgende Destillat, welches bei sehr schwachem Dampfzutritt übergeht, wird nur so lange aufgefangen, als es 40 bis 50° am Alkoholometer zeigt, und kann, wenn es angenehm von Geruch und Geschmack ist, der Hauptmasse des Aethers zugemischt werden. Erst gegen Ende der Destillation läßt man den Dampf stärker zutreten; das dann folgende Destillat besteht vorzugsweise aus wässriger Ameisensäure, man sammelt es und kann es durch Neutralisation mit kohlen-saurem Natrium in ameisen-saures Natrium verwandeln. Die ganze Destillation ist so rasch beendet, daß man in einem Tage bequem 6 bis 7 Operationen ausführen kann. Man gewinnt bei jeder Operation 7 bis 8 kg Ameisenäther, von dem man auf diese Weise an einem Tage gegen 50 kg darstellen kann.

10. **Buttersäureäther**, $C_4H_7O \cdot OC_2H_5$. — Der Darstellung dieses Aethers muß die Gewinnung der Buttersäure vorausgehen. Diese erhält man nach Bensch²⁾, indem man 3 kg Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 13 l heißem Wasser löst, die Flüssigkeit einige Tage stehen läßt und dann 200 g faulen Käse, den man mit 4 l abgerahmter saurer Milch anrührt, und 1,5 kg

fein gepulverte Kreide hinzufügt. Das Ganze wird an einem warmen Orte einer gleichmäßigen Temperatur von 30 bis 35° ausgesetzt, von Zeit zu Zeit durch Umrühren gut vermischt und das verdunstende Wasser ersetzt.

Der Zucker verwandelt sich dabei durch Fermentwirkung zunächst in Milchsäure. Nach 10 bis 12 Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von milchsaurem Kalk. Läßt man die Gährung dann ununterbrochen weiter gehen, so tritt sie nach und nach in ein anderes Stadium, die Masse wird immer dünnflüssiger, es steigen Gasblasen auf, die aus Kohlenäure und Wasserstoff bestehen, bis der Proceß nach Verlauf von 5 bis 6 Wochen sein Ende erreicht hat. Man erkennt dieses daran, daß die Flüssigkeit ruhig wird, indem sich kein Gas mehr entwickelt. Sie enthält dann eine Lösung von buttersaurem Kalk, dieser wird durch Hinzufügung von 4 kg krystallisirter Soda in das entsprechende Natriumsalz verwandelt, dessen Lösung man von dem kohlen-sauren Kalk abfiltrirt und so weit verdampft, bis nur noch 5 l zurückbleiben. Hieraus scheidet sich die Buttersäure als eine dunkelgefärbte ölarartige Masse ab, wenn man 2,75 kg mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure hinzufügt.

Die so erhaltene rohe, durch Schütteln mit Chlorcalcium von Wasser befreite Buttersäure ist ein Gemenge von Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, sie enthält dagegen keine Propionsäure und Valeriansäure (Linemann¹⁾). Um daraus die reine Buttersäure zu gewinnen, muß eine fractionirte Destillation vorgenommen werden, wozu man sich im Fabrikbetriebe eines kupfernen, mit silbernem Helm und silbernem Kühlrohr versehenen Destillationsapparates, in dessen Helm das Quecksilbergefäß eines Thermometers sich befindet, bedient. Bei der ersten Rectification wechselt man die Vorlage, wenn das Thermometer bis auf 155° gestiegen ist, fängt den zwischen 155 und 165° C. übergehenden Antheil für sich auf und treibt dann die Destillation bei abermals gewechselter Vorlage zu Ende. Das erste Destillat enthält größtentheils Essigsäure neben wenig Buttersäure, das zweite umfaßt den größten Theil der Buttersäure neben wenig Essigsäure und Capronsäure, das dritte besteht überwiegend aus Capronsäure. Zur Darstellung des für technische Zwecke bestimmten Butteräthers ist die zwischen 155 und 165° C. übergehende Fraction genügend rein. Will man chemisch reine Buttersäure darstellen, so wird die Rectification des zwischen 155 und 165° C. übergehenden Antheils auf gleiche Weise wie vorher wiederholt, bis man endlich ein Product erhält, welches constant bei 162,3° C. siedet.

Die Buttersäuregährung findet rascher statt, wenn man statt des faulen Käse faulendes Fleisch und statt des Zuckers Stärkelleister oder zerstampfte gekochte Kartoffeln anwendet. Man nimmt auf 4 Th. Stärke oder eine dieser entsprechende Menge Kartoffeln 1 Th. Fleisch. Es bilden sich dabei dieselben Producte, aber ungleich schneller, wie nach dem vorigen Verfahren. Die Gährung ist nach Schubert²⁾ schon in fünf bis sechs Tagen vollendet.

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. 181, 402.

²⁾ Ann. Chem. 61, 174.

¹⁾ Ann. Chem. 160, 225.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 36, 47.

Die Buttersäure, $C_4H_7O.OH$ oder C_3H_7COOH , oder Propylcarbonssäure ist eine sehr sauer schmeckende und riechende Flüssigkeit, die bei hoher Kälte zu einer bei 0° schmelzenden kristallinischen Masse erstarrt. Sie siedet in reinem Zustande bei $162,30^\circ$, mit Wasser gemischt geht sie schon bei der Siedhitze desselben über. Sie ist in Wasser löslich, wird aber aus der Lösung durch Salze abgeschieden. Ihr specifisches Gewicht ist nach dem völligen Entwässern = 0,974.

Sie hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Essigäther und ist daher mit diesem isomer.

Außer der normalen oder Gährungsbuttersäure ist noch eine zweite, die Isobuttersäure oder Dimethyleffigssäure, $CH(CH_3)_2COOH$, bekannt. Diese unterscheidet sich von der normalen durch geringere Löslichkeit in Wasser und durch ihren Siedepunkt, der bei 154° liegt. Die Isobuttersäure kommt im Johanniskraut, im ätherischen Oele von *Arnica montana* und im *Croton-öle* vor.

Der Buttersäureäther entsteht, wenn man 2 Th. Buttersäure mit 2 Th. Alkohol und 1 Th. Schwefelsäure vermischt. Die Flüssigkeit wird auf 80° erwärmt, ein paar Stunden auf dieser Temperatur erhalten und dann in kaltes Wasser geschüttet, wobei der Aether sich als flüchtige Flüssigkeit abscheidet. Man trennt ihn von der wässerigen Lösung, wäscht ihn mit Wasser, dem man zur Neutralisation der freien Säure etwas Kreide zugefetzt hat, und entzieht ihm darauf das Wasser, indem man ihn einige Tage lang mit Chlorcalcium in Berührung läßt. Man braucht ihn darauf nur noch einmal zu destilliren, um ihn völlig rein zu erhalten. Er bildet eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit von ananasartigem Geruch, hat 0,900 spec. Gew. und siedet bei 121° (Linneemann).

Der Buttersäureäther des Handels, welcher in großen Mengen zur Herstellung der sogenannten Ananasessenz zum Aromatisiren von Bonbons, Drops u. dgl., namentlich aber zur Kunstabfabrikation dargestellt wird, ist selten ein reiner Buttersäureäther, sondern wird meist aus einfach rectificirter Buttersäure gewonnen. Nach anderen Bereitungsmethoden erhält man ihn, jedoch wenig vortheilhaft, durch Destillation von Butterseife mit Alkohol und Schwefelsäure. Man bringt zu dem Zwecke 10 kg fein zerschnittene Butterseife in einen Destillationsapparat, übergießt sie mit 5 kg Weingeist von 90 Proc. und erwärmt gelinde, bis die Seife gelöst ist. Ein Theil des Alkohols verflüchtigt sich dabei, diesem werden noch 5 kg Weingeist zugefetzt und darauf 10 kg Schwefelsäure hinzugefügt. Beim weiteren Erwärmen destillirt eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit über, welche eine alkoholische Lösung der Aether der flüchtigen Säuren, die sich in der Butter finden, ist. Gegen Ende der Operation entsteht gewöhnlich durch eine weiter gehende Zerfetzung eine Entwicklung von schwefeliger Säure. Diese wird aus dem Destillat entfernt, indem man es einige Tage mit fein gepulvertem Braunstein stehen läßt und darauf über etwas gebrannte Magnesia rectificirt. In der Retorte bleiben bei der ersten Destillation die schwer flüchtigen Fettsäuren der Butter zurück, diese werden mit heißem Wasser von dem Ueberschusse der Schwefelsäure und dem schwefelsauren Kalium oder Natrium be-

freit und können in der Seifenfabrikation verwerthet werden.

Der aus der Butterseife gewonnene Aether ist weit davon entfernt, reiner Buttersäureäther zu sein; er enthält außer diesem ein Gemisch verschiedener Aetherarten, welche sich von den in der Butter vorkommenden flüchtigen Säuren, der Capron-, Caprin- und Caprylsäure, ableiten. Diese Aetherarten haben aber ähnliche Eigenschaften wie der der Buttersäure, in alkoholischer Lösung fast gleichen Geruch und Geschmack und können daher in diesem Gemenge verwendet werden, überall da, wo es sich um die Darstellung von wohlriechenden und wohl-schmeckenden Essenzen handelt.

Ein geeignetes Material für die Herstellung des Buttersäureäthers ist ferner das Johanniskraut, die Schoten von *Siliva dulcis*, in denen Redtenbacher¹⁾ das Vorkommen von etwa 2 Proc. Buttersäure, die sich allerdings bei den späteren Untersuchungen von Grün-zweig²⁾ als Isobuttersäure erwies, gezeigt hatte. Außer der Buttersäure und anderen flüchtigen Säuren enthält das Johanniskraut noch etwa 40 Proc. gährungsfähige Zuckerarten, die nach ihrer Umwandlung in Buttersäure zu gute gemacht werden können. Hierzu ist von Stinde³⁾ folgendes Verfahren angegeben worden. Die Frucht sammt den Keimen wird zerkleinert, 50 kg des Pulvers übergießt man in einem geräumigen, an einem warmen Orte stehenden Fasse mit so viel Wasser von 28° , bis ein dünner Brei entsteht. Nach 4 bis 5 Tagen fügt man noch 12 kg Schlemmtreide zu und wartet die Gährung ab. Von Zeit zu Zeit rührt man den dicker werdenden Brei um und fügt, wenn es nothwendig wird, eine kleine Menge lauwarmen Wassers hinzu. Im Sommer ist die Gährung in sechs Wochen beendet, man schreitet dann zur Darstellung des Aethers.

Zu diesem Zwecke füllt man den dicken Brei aus dem Fasse in eine kupferne, mit einem Dampfmantel versehene Destillirblase. Am Abend vorher hat man 18 kg concentrirte Schwefelsäure mit 30 kg Alkohol von 95° gemischt und rührt dann diese Mischung zu dem in der Blase befindlichen Brei. Man lutirt die Fugen des Destillirapparates und giebt rasch Dampf. Die Destillation beginnt bald und wird, wenn sie einmal eingeleitet ist, bei gemäßigtem Dampfstrom fortgesetzt.

Das erste halbe Kilogramm des Destillates fängt man für sich auf, wechselt alsdann die Vorlage und destillirt so lange, bis, selbst bei verstärktem Dampfzutritt, nur wenig mehr übergeht. Man erhält so eine reichliche Ausbeute von alkoholischem Buttersäureäther. Nach beendigter Destillation kann man noch 10 kg Alkohol in die Blase bringen, das damit gewonnene Destillat ist noch reich an Buttersäureäther.

Bei der Verwendung des Johanniskrautes ist zu beachten, daß dasselbe von tadelloser Beschaffenheit sei, daß nicht Würmer sich darin angesiedelt haben und daß es nicht schimmelig sei, weil sonst der Aether nicht den angenehmen, reinen Geruch haben würde, welcher den Buttersäureäther charakterisirt und um dessentwillen man denselben anwendet.

¹⁾ Ann. Chem. 57, 177.

²⁾ Ann. Chem. 162, 219.

³⁾ Dingler's polyt. Journ. 182, 403.

11. **Valeriansäureäther**, $C_5H_9O \cdot OC_2H_5$, siehe Valeriansäureamyläther (15).

12. **Benzoesäureäther**, $C_7H_5O \cdot OC_2H_5$, wird am leichtesten dargestellt, indem man 4 Th. Alkohol, 2 Th. krystallisirte Benzoesäure und 1 Th. rauchende Salzsäure mischt und dieses in einem Kolben am Rückflußkühler längere Zeit erwärmt. Die Benzoesäure wird dabei nach und nach vollständig in den Aether verwandelt. Die Flüssigkeit wird mit Wasser vermischt, wodurch der Aether abgeschieden wird. Man wäscht ihn einige Male mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium und destillirt ihn über etwas Bleioxyd, wodurch ihm die letzte Spur freier Säure entzogen wird. Er bildet ein farbloses Oel von aromatischem Geruch, von 1,0502 spec. Gew. bei $16^\circ C$. und siedet bei $211,16^\circ C$. (Linneemann¹⁾). In kaltem Wasser ist er unlöslich. Er löst sich aber, wie alle Aetherarten, leicht in Alkohol und Aether.

Benzoesäuremethylläther findet unter dem Namen Niobeöl Verwendung in der Parfümerie, s. ätherische Oele.

Außer den im Vorhergehenden besprochenen, vom Aethylalkohol sich ableitenden Aethern haben noch einige andere, namentlich die Amyläther, technische Bedeutung. Das zu ihrer Darstellung dienende Rohmaterial ist das Fuselöl, welches als Nebenproduct bei der Rectification des Spiritus gewonnen wird. Es ist ein Gemenge von Aethylalkohol, Propyl-, Butyl-, Amyl- und anderen Alkoholen, nebst verschiedenen zusammengesetzten Aethern und freien Säuren, welche je nach den zur Spirituserzeugung verwandten Rohstoffen in wechselnder Menge auftreten. In dem aus Kartoffeln gewonnenen Rohspiritus prävalirt der Amylalkohol unter den Bestandtheilen des Fuselöles. Zur Unterscheidung von anderen isomeren Amylalkoholen, von denen sechs bekannt sind, bezeichnet man den im Fuselöle enthaltenen als Gährungs-Amylalkohol.

Um aus dem Fuselöle den Amylalkohol abzuscheiden, vermischt man es zuerst mit seinem gleichen Volum Wasser. Der Aethylalkohol wird ihm dadurch entzogen. Man nimmt dann die öartige Schicht, welche auf der wässerigen Lösung schwimmt, ab und destillirt sie mit im Dampf-raume befindlichem Thermometer. Das Destillat, welches zwischen 125 und 140° übergeht, wird für sich besonders aufgefangen, da es die ganze Menge des Amylalkohols mit einer nur geringen Menge der übrigen enthält. Dieser Antheil muß nochmals für sich destillirt werden. Man verwirft dann das zuerst Uebergehende und sammelt die Flüssigkeit, welche zwischen 130 und 135° erhalten wird. Sie bildet ein für alle technischen Anwendungen hinreichend reines Product.

Der reine Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$, oder Iso-butylcarbinol ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem, erstickendem Geruche, siedet bei 132° und hat 0,818 spec. Gew.

Der Gährungsamylalkohol ist noch ein Gemenge von zwei chemisch ganz gleichen Alkoholen, die sich aber da-

durch von einander unterscheiden, daß der eine die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links ablenkt, während der andere optisch inactiv ist. Beide Alkohole sind sehr schwer von einander zu trennen, da die einzige Trennungsmethode auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden amy-lätherschwefelsauren Baryumsalze beruht. Das aus dem optisch wirksamen Alkohol hervorgehende Baryumsalz ist viel leichter löslich als das des anderen. Die optische Verschiedenheit der beiden Alkohole pflanzt sich auf alle sich von denselben herleitenden Derivate fort (Pasteur¹⁾).

13. **Salpetrigsäureamyläther**, Amylnitrit, $C_5H_{11}O \cdot NO$, Amylium nitrosum. Die Darstellung erfolgt nach übereinstimmenden Angaben von Hilger²⁾, Kennard³⁾ und Dott⁴⁾ am einfachsten, indem Salpetrigsäureanhydrid, welches durch Erhitzen von arseniger Säure oder Stärkemehl mit concentrirter Salpetersäure gewonnen wird, bis zur Sättigung in auf 60 bis 70° erwärmten Amylalkohol geleitet wird. Nach einem anderen Verfahren von Kennard werden 30 Th. Amylalkohol mit 30 Th. Schwefelsäure gemischt und mit einer Lösung von 26 Th. salpetrigsaurem Kalium und 15 Th. Wasser erwärmt. (Greene⁵⁾ löst den Amylalkohol mit trockenem salpetrigsaurem Kalium mischen und dann die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure zufügen. Nach der Destillation wird die ätherische Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium gewaschen, über wasserfreiem kohlenstoffsaurem Kalium getrocknet und rectificirt.

Der Salpetrigsäure-Amyläther ist eine gelbliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchbringendem Geruch, siedet im wasserfreien Zustande bei 99° (Guthrie⁶⁾), spec. Gew. 0,902. Mischbar in allen Verhältnissen mit Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraffin, löst Fette und Oele in reichlicher Menge, greift Kautschuk und Guttapercha an; Schwefel und Phosphor löst er nur in geringer Menge; Schießbaumwolle ist darin unlöslich. Die deutsche Pharmacopöe von 1882 giebt: Siedepunkt 97 bis 99° , spec. Gew. nahezu 0,88; sie verlangt ferner: 10 ccm des Aethers dürfen die alkalische Reaction von 2 ccm einer Mischung von 1 Th. Ammoniak und 9 Th. Wasser nicht aufheben; ferner darf eine Bräunung oder Schwärzung beim gelinden Erwärmen einer Mischung von 1 Th. Amylnitrit, $1,5$ Th. absolutem Alkohol und $1,5$ Th. Ammoniak, die mit salpetersaurem Silber versetzt ist, nicht eintreten. Der Salpetrigsäure-Amyläther unterliegt, ebenso wie die Aethylverbindung, der freiwilligen Zersetzung, namentlich wenn derselbe nicht chemisch rein ist. Man verwahrt ihn unter Abschluß von Licht und bringt einige Krystalle von neutralem weinsaurem Kalium in das Vorrathsgesäß.

Das Amylnitrit bewirkt beim Einathmen Gefäß-erweiterung und Erschlaffung der contractilen Muskelsubstanz bis zur Bewegungslosigkeit (Piff⁷⁾). Es findet

¹⁾ Ann. Chem. 96, 255.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1874, 352.

³⁾ Jahresber. d. Chem. 1874, 352.

⁴⁾ Jahresber. d. Chem. 1878, 526.

⁵⁾ Jahresber. d. Chem. 1879.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 111, 82.

⁷⁾ Jahresber. d. Chem. 1874, 352.

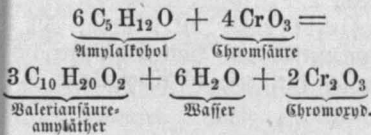
¹⁾ Ann. Chem. 160, 207.

Verwendung bei asthmatischen Leiden, Migräne u. s. w., muß aber sehr vorsichtig gehandhabt werden, da es heftige Congestionen zum Kopfe, Herzklopfen zc. erzeugt.

14. **Essigsäureamyläther**, Amylacetat , $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, stellt man dar, indem man 1 Th. Amylalkohol mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure mischt und dieses mit 2 Th. essigsaurem Kalium destillirt. Das Destillat wird mit Wasser, dem man etwas kohlensaures Natrium zugesetzt hat, gewaschen, dann über Magnesia rectificirt. Es bildet so ein farbloses Liquidum von angenehmem obstartigem Geruche, welches nach (Kopp¹) bei 138° siedet, spec. Gew. 0,8692 bei 15,1° (Kopp).

Für den Gebrauch in der Parfümerie stellt man diesen Aether nach Fehling's Anweisung am besten dar, indem man 1 Th. Essigsäurehydrat — Eisessig — mit $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure und 1 Th. Amylalkohol einige Stunden lang bei einer Temperatur von 100° erhält. Fügt man dann Wasser hinzu, so scheidet sich der Aether ab. Dieser kann durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit werden. Man umgeht dabei die Destillation.

15. **Valeriansäureamyläther**, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}$, entsteht bei der Behandlung des Amylalkohols mit Chromsäure, ist also der Isoamyläther der Isovaleriansäure. Man könnte diese Zersetzung durch die Gleichung:



ausdrücken. Die Einwirkung geht aber nie so weit, es entsteht stets neben dem Aether eine große Menge von Valeriansäure, die man für sich in den Aether zu verwandeln hat.

Zur Darstellung dieses Aethers bringt man $5\frac{1}{2}$ Th. gepulvertes saures chromsaures Kalium mit 5 Th. Wasser in einen Destillationsapparat, fügt dann ganz allmählig eine Mischung von 1 Th. Amylalkohol und 5 Th. concentrirter Schwefelsäure hinzu. Durch die gegenseitige Einwirkung erhitzt die Flüssigkeit sich so sehr, daß sie von selbst ins Sieden geräth. Nach beendigter Reaction erwärmt man und destillirt den Rest ab. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, die untere ist eine wässrige Lösung von Valeriansäure, die obere eine Mischung von Valeriansäure und dem Valeriansäureamyläther. Um beide zu trennen, fügt man eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natrium hinzu, bis alle freie Säure neutralisirt ist. Die ölige Flüssigkeit, welche sich dabei abscheidet, ist der Aether. Man trennt ihn von dem valeriansauren Natrium, verdampft dieses bis auf ein kleines Volum und fügt nach dem Erkalten so viel Schwefelsäure hinzu, wie erforderlich ist, um die ganze Menge des Natriums zu binden. Die Valeriansäure wird dadurch in Freiheit gesetzt und schwimmt auf der Lösung des schwefelsauren Natriums. Man trennt sie von dieser,

fügt $1\frac{1}{4}$ Th. davon zu einer Mischung von $\frac{3}{4}$ Th. Amylalkohol und 1 Th. Schwefelsäure und erwärmt bis auf 100°. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Valeriansäureamyläther ab, der nur noch mit Wasser und etwas kohlensaurem Natrium gewaschen zu werden braucht, um das reine Präparat zu liefern.

Die Abscheidung der Valeriansäure kann jedoch füglich umgangen werden. Man verdampft die neutrale Lösung des valeriansauren Natriums im Wasserbade zur Trockne, wägt davon 1 Mol. oder 124 Th. ab und erwärmt dieses gelinde mit einer Mischung von 1 Mol. oder 98 Th. (wofür wegen des Wassergehaltes der käuflichen Säure 105 Th. zu nehmen sind) Schwefelsäure und 1 Mol. oder 88 Th. Amylalkohol.

Der so erhaltene Aether ist eine Flüssigkeit, welche im concentrirten Zustande nicht angenehm riecht, vermischt man ihn aber mit 10 Th. Alkohol, so ertheilt er diesem einen den Aepfeln ähnlichen Geruch. Er siedet bei 188 bis 189°, spec. Gew. bei 17,7° C. 0,8793 (Kopp¹).

Valeriansäureäthyläther ist dem Amyläther sehr ähnlich, man stellt ihn, wie diesen, aus valeriansaurem Natron, gewöhnlichem Alkohol und Schwefelsäure dar.

Caprinsäureamyläther ist der wesentliche Bestandtheil des Weinöles, Drusenöles, Cognacöles, s. ätherische Oele, Weinöl.

Salicylsäuremethyläther bildet das Wintergrünöl, s. ätherische Oele.

Anwendung. Alle die hier beschriebenen Aether finden technische, einzelne pharmaceutische Anwendung; der Essig-, Salz-, Butter- und Salpeteräther namentlich in der Fabrication der Spirituosen, die übrigen in der Parfümerie und Conditorei. In der Industrieausstellung zu London im Jahre 1851 sah man verschiedene Oele, welche mit den Namen Birnen-, Aepfel-, Ananasöl u. s. w. bezeichnet waren. Sie wurden von A. W. Hofmann²⁾ untersucht, wobei sich ergab, daß sie Lösungen der oben erwähnten Aether in Alkohol seien. Seitdem hat ihre Fabrication bedeutenden Aufschwung genommen. Sie kommen gegenwärtig in großen Mengen unter dem Namen Fruchtäther oder Fruchtessenzen in den Handel.

Der Aepfeläther besteht im Wesentlichen aus Valeriansäureamyläther, von dem man 1 Th. in 6 bis 10 Th. starkem Weingeist löst.

Der Birnenäther enthält Essigsäureamyläther.

Der Ananasäther ist Buttersäureäther.

Der Aprikosenäther ist Buttersäureäther mit etwas Amylalkohol.

Der Kirschäther ist Essigsäureäther mit Benzoesäureäther.

Der Erdbeeräther ist Essigsäureäther mit Essigsäureamyläther und Buttersäureäther.

Die Aether werden in verschiedenen Verhältnissen in Weingeist gelöst, je nach der Intensität des Geruches,

¹) Ann. Chem. 94, 295.

²) Ann. Chem. 94, 299.

³) Ann. Chem. 81, 87.

welchen man zu erlangen wünscht. Das Aroma der meisten wird gewöhnlich durch einen geringen Zusatz von Chloroform erhöht.

Die Essenzen ahmen den Geruch der Früchte auf so täuschende Weise nach, daß Hofmann glaubte, man würde diese aus den Früchten selbst darstellen können, wenn man eine hinreichende Menge derselben einer passenden Behandlung unterwürfe.

Der Salpeteräther und der Ameisensäureäther dienen vorzugsweise zur Fabrication des Rum, indem man einen mit Wasser auf die nöthige Stärke verdünnten Sprit mit Caramel färbt und ihm durch Zusatz der Aetherarten Geruch ertheilt.

Zur Darstellung der verschiedenen Fruchtessenzen sind von *Rehinsky*¹⁾ folgende Vorschriften gegeben. Zusätze auf ein Liter rectificirten Spiritus von 90 Vol.-Proc. in Cubikcentimetern.

Ananaseffenz: 10 Chloroform, 10 Aldehyd, 50 Buttersäureäthyläther, 100 Buttersäureamyläther, 30 Glycerin.

Meloneneffenz: 20 Aldehyd, 10 Ameisensäureäther, 40 Buttersäureäther, 50 Valeriansäureäther, 30 Glycerin.

Erdbeereneffenz: 10 Salpeteräther, 50 Essigäther, 10 Ameisensäureäther, 50 Buttersäureäther, 10 Wintergrünöl, 30 Essigsäureamyläther, 20 Buttersäureamyläther, 20 Glycerin.

Himbeereneffenz: 10 Salpeteräther, 10 Aldehyd, 50 Essigäther, 10 Ameisensäureäther, 10 Buttersäureäther, 10 Benzoesäureäther, 10 Weinöl, 10 Wintergrünöl, 10 Essigsäureamyläther, 10 Buttersäureamyläther, 50 Weinsäure²⁾, 10 Bernsteinsäure²⁾, 40 Glycerin.

Johannisbeereneffenz: 10 Aldehyd, 50 Essig-

äther, 10 Benzoesäureäther, 10 Weinöl, 50 Weinsäure¹⁾, 10 Bernsteinsäure¹⁾, 10 Benzoesäure¹⁾.

Traubeneffenz: 20 Chloroform, 20 Aldehyd, 20 Ameisensäureäther, 100 Weinöl, 10 Wintergrünöl, 50 Weinsäure¹⁾, 30 Bernsteinsäure¹⁾, 100 Glycerin.

Apfeleffenz: 10 Chloroform, 10 Salpeteräther, 20 Aldehyd, 10 Essigäther, 100 Valeriansäureamyläther, 10 Oxalsäure¹⁾, 40 Glycerin.

Birneneffenz: 50 Essigäther, 100 Essigsäureamyläther, 100 Glycerin.

Drangeneffenz: 20 Chloroform, 20 Aldehyd, 50 Essigäther, 10 Ameisensäureäther, 10 Buttersäureäther, 10 Benzoesäureäther, 10 Wintergrünöl, 10 Essigsäureamyläther, 100 Drangenschalenöl, 10 Weinsäure, 100 Glycerin.

Citroneneffenz: 10 Chloroform, 10 Salpeteräther, 20 Aldehyd, 100 Essigäther, 100 Citronenöl, 100 Weinsäure¹⁾, 10 Bernsteinsäure¹⁾, 50 Glycerin.

Weichseleffenz: 100 Essigäther, 50 Benzoesäureäther, 20 Persicoöl, 10 Oxalsäure¹⁾, 20 Benzoesäure¹⁾.

Kirscheneffenz: 50 Essigäther, 50 Benzoesäureäther, 10 Persicoöl, 10 Benzoesäure¹⁾, 30 Glycerin.

Pflaumeneffenz: 50 Aldehyd, 50 Essigäther, 10 Ameisensäureäther, 20 Buttersäureäther, 40 Persicoöl, 80 Glycerin.

Aprikoseneffenz: 10 Chloroform, 100 Buttersäureäther, 50 Valeriansäureäther, 10 Persicoöl, 20 Amylalkohol, 10 Buttersäureamyläther, 10 Weinsäure¹⁾, 40 Glycerin.

Pfirsicheneffenz: 20 Aldehyd, 50 Essigäther, 50 Ameisensäureäther, 50 Buttersäureäther, 50 Valeriansäureäther, 50 Persicoöl, 20 Amylalkohol, 50 Glycerin.

Stohmann.

Aetherische Oele.

Unter dem gemeinschaftlichen Namen ätherische Oele faßt man eine große Gruppe der heterogensten Stoffe zusammen, die bei genauer Betrachtung nichts anderes mit einander gemein haben, als daß sie riechend sind und daß sie Producte des lebenden Organismus von Pflanzen oder in einzelnen Fällen von Thieren sind.

Allgemeine Eigenschaften. Sie sind theils flüchtig, theils fest, theils Lösungen von festen in flüssigen Körpern, die sich bei geringer Temperaturerniedrigung trennen. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen bezeichnet man als Camphorarten, den in der Kälte aus den sonst flüssigen Oelen sich abscheidenden festen Theil als Stearopten, den flüchtig bleibenden Theil als Eäopten.

Sie sind fast sämmtlich im Wasserdampfstrome zerlegt flüchtig, die meisten sieden bei hohen Temperaturen, verflüchtigen sich aber leicht schon bei der Temperatur des siedenden Wassers gemeinschaftlich mit den Wasserdämpfen. Soweit sie flüchtig sind, verursachen sie auf Papier Fettflecke, die sich von den durch die eigentlichen Oele hervorgebrachten dadurch unterscheiden, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, bei gelindem Erwärmen rasch wieder verschwinden, weil die ätherischen Oele verdampfen.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther sind sie sämmtlich leicht löslich, mit Fetten und fetten Oelen in jedem Verhältnisse mischbar; durch die Löslichkeit in Alkohol unterscheiden sie sich von den meisten der Fette und fetten Oele. In Wasser sind

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. 180, 77.

²⁾ Die Angaben für die freien Säuren beziehen sich auf Cubikcentimeter kalt gesättigter alkoholischer Lösungen.

¹⁾ Die Angaben für die freien Säuren beziehen sich auf Cubikcentimeter kalt gesättigter alkoholischer Lösungen.

sie sehr schwer löslich, ertheilen aber dem Wasser ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack. Sie lösen viele Harze, manche lösen Schwefel und Phosphor.

Ihre Zusammensetzung ist außerordentlich verschieden. Sie sind theils Kohlenwasserstoffe, Terpene, theils sauerstoffhaltige Verbindungen, manche enthalten Schwefel und Stickstoff. Manche von ihnen sind äußerst stabile Verbindungen, andere zersetzen sich mit größter Leichtigkeit unter Aufnahme von Sauerstoff, es entstehen dabei Säuren oder Harze. Ursprünglich sauerstofffreie Oele sind daher sehr häufig Gemenge von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen und zwar kann diese Sauerstoffaufnahme entweder schon im lebenden Organismus der Pflanze, welche sie producirt hat, geschehen, oder erst nachträglich bei mangelhaftem Verschluss eintreten. Einzelne haben die Eigenschaft, Sauerstoff zu ozonisiren, so daß sie häufig sich wie concentrirte Ozonlösungen verhalten.

Das specifische Gewicht der meisten ätherischen Oele ist geringer, bei einzelnen höher als das des Wassers, es varirt von 0,750 bis 1,100. Bei der leichten Veränderlichkeit vieler ätherischer Oele zeigt das specifische Gewicht derselben Delart häufig nicht unbedeutende Verschiedenheiten, je nachdem die Veränderungen mehr oder weniger weit gegangen sind.

So weit sie flüssig sind, haben sie ein hohes Lichtbrechungsvermögen. Viele zeigen eine bestimmte Ablenkungsfähigkeit für den Strahl des polarisirten Lichtes.

Vorkommen. Aetherische Oele oder solche liefernde Stoffe finden sich ganz vorzugsweise im Pflanzenreiche, nur vereinzelt im Thierreiche. Ueberall wo bei Pflanzentheilen ein deutlicher Geruch wahrnehmbar ist, oder beim Befuchten mit lauwarmem Wasser hervortritt, da ist die Gegenwart eines ätherischen Oeles oder eines Körpers erwiesen, der ätherisches Del zu liefern vermag. Von Producten des Thierreiches sind Moschus, das Secret einer Drüse des Moschusthieres (*Moschus moschiferus*), Zibeth ein Drüsensecret der Zibethkatze (*Viverra Zibetha*) und Umbra vom Pottwall (*Physeter macrocephalus*) die einzigen riechenden Stoffe, welche Verwendung finden. Es ist jedoch bislang noch nicht gelungen, die diesen eigenthümlichen Riechstoffe zu isoliren; sie haben daher hier für uns keine Bedeutung. Wenn so das Thierreich arm an specifischen Riechstoffen ist, so sind sie im Pflanzenreiche um so verbreiteter, jede duftende Blume sendet Dampfströme ätherischer Oele in die Atmosphäre, jedem Gewächse, jedem riechenden Pflanzentheile kommt ein eigenthümliches ätherisches Del zu, dessen Menge in manchen verschwindend klein, in anderen aber sehr beträchtlich sein kann. Wenngleich der Geruch der Pflanzen durch diese Oele bedingt ist, so läßt doch die Intensität des Geruches keinen Schluß auf die Menge des vorhandenen Oeles machen. Manche verhältnißmäßig stark riechende Pflanze enthält so wenig ätherisches Del, daß es bislang nicht gelungen ist, dasselbe abzuscheiden, andere von vergleichungsweise schwachem Geruch liefern dagegen große Mengen von Del. Von den einzelnen Pflanzenfamilien sind die Labiaten, Umbelliferen und Cruciferen am reichsten an ätherischen Oelen.

Bei den Pflanzen ist das Vorkommen der ätherischen Oele nicht auf bestimmte Organe beschränkt, sie finden

sich in allen Pflanzentheilen, in der Blüthe, im Samen, im Holz, im Bast, in der Rinde, in den Blättern, in der Wurzel. Doch sind bei jeder Pflanzenart einzelne Organe immer die besonders ölführenden, ja es kommen bei einer und derselben Pflanze in verschiedenen Organen verschiedene Oele vor. In den morphologischen Organen sind die Oele eingeschlossen in Drüsen, die theils in der Epidermis und ihrer Theile, wie Haaren u. s. w., theils in den inneren Geweben liegen, oder in größeren ölführenden Schläuchen oder Gängen, die dann große Mengen des Oeles enthalten, oder aber sie finden sich in Form kleiner Tröpfchen im Zellsaft und Protoplasma der verschiedensten Zellen, vielfach auch von Membranen nicht mehr vegetirender Zellen aufgesogen.

Manche Pflanzen enthalten die ätherischen Oele nicht fertig gebildet, sondern Körper, die erst unter der Einwirkung von hydrolytischen Fermenten eine Spaltung erleiden, unter deren Spaltungsproducten die ätherischen Oele auftreten. Die genauer studirten dieser Körper sind Glucoside.

Verwendungen. Manche der ätherischen Oele äußern bestimmte Wirkungen auf den thierischen Organismus, sie werden als Medicamente verwandt; andere dienen in der Pharmacie, um durch ihren Geruch und Geschmack Arzneien dem Geschmacksinne angenehmer zu machen, manche werden in der Liqueurfabrikation benutzt; die wohlriechenden finden die ausgehehteste Verwendung in der Parfümerie; andere werden, wegen ihrer Eigenschaft, Harze zu lösen und in fetten Oelen löslich zu sein, bei der Bereitung der verschiedensten Arten von Firniß gebraucht.

Gewinnungsmethoden. Manche Oele lassen sich nur aus den ganz frischen Pflanzentheilen darstellen, wobei bei den meisten noch, um eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen, der geeignetste Zeitpunkt der Ernte zu berücksichtigen ist. Bei den Rosen z. B. ist die gerade zur vollen Entwicklung gekommene Blume am reichlichsten, im eben erschlossenen Knospenstadium, wie im Ablühen begriffene enthalten wenig Del. Der Delgehalt der vollblühenden ist ein geringerer, wenn die Blume dem Sonnenlichte und der Tageswärme ausgesetzt gewesen ist, als Nachts. Es gilt daher als Regel, solche Blüthen, welche frisch verarbeitet werden müssen, vor Sonnenaufgang zu sammeln und sie an demselben Tage zu verwenden. Unter diesen Umständen bleibt die Gewinnung dieser Delarten auf solche Gegenden beschränkt, wo durch klimatische und Bodenverhältnisse die Cultur der betreffenden Pflanzen besonders begünstigt ist.

Andere Oele sind beständigerer Art. Die sie führenden Pflanzentheile lassen sich, ohne wesentliche Veränderung zu erleiden, trocknen und können dadurch beliebigen Fabrikationsorten zugeführt werden, wo dann die Producte aller Erdtheile in großen Fabriken verarbeitet werden.

Je nach den Eigenschaften und dem Vorkommen der Oele müssen verschiedene Gewinnungsmethoden angewandt werden, von denen folgende zu unterscheiden sind:

1. Die Destillation. Die Oele haben, wie oben erwähnt, die Eigenschaft, obwohl erst bei hohen Temperaturen siedend, sich mit Wasserdämpfen leicht zu verflüchtigen. Man destillirt daher die Pflanzentheile

entweder mit Wasser, oder läßt Wasserdampf auf sie einwirken. Die Oele verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, beim Verdichten der Dämpfe findet eine Trennung des Wassers und Oeles und eine Sondernung beider nach ihren verschiedenen specifischen Gewichten statt. Die bei weitem größte Mehrzahl der ätherischen Oele wird durch Destillation gewonnen.

2. Die Extraction. Man benutzt die Löslichkeit der ätherischen Oele in Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, gewöhnlichem Aether oder Methylchlorid, um die Oele den Pflanzentheilen zu entziehen. Die Lösungen werden gelinde erwärmt, wobei das Lösungsmittel verdunstet und die Oele zurückläßt. Es hat sich dieses, erst in neuester Zeit eingeführte Verfahren für einzelne Oelarten bewährt, es ist dagegen wenig oder gar nicht geeignet für die Verarbeitung solcher Pflanzentheile, in denen neben dem ätherischen Oele noch viel Fett oder Harz vorkommt, weil diese mit dem ätherischen Oele extrahirt werden und bei der späteren Abscheidung Schwierigkeiten bereiten.

3. Das Pressen. Dies Verfahren ist nur bei frischen Pflanzentheilen verwendbar und von diesen nur bei solchen, die reich an Oel sind und solches in verhältnißmäßig großen Behältern aufgespeichert haben. Das Oel fließt dabei mit dem Pflanzensaft aus und trennt sich beim Lagern von der wässrig schleimigen Flüssigkeit. Man gewinnt so das Citronen-, Drangenschalen-, Bergamott- und einige andere Oele.

4. Die Maceration. Die frischen Pflanzentheile werden mit Oel oder geschmolzenem, reinem, geruchlosem Fett übergossen und geben an dieses ihren Duft ab.

5. Die Absorption. Die frischen Pflanzentheile, namentlich Blüten, werden in dünnen Schichten auf Netzen ausgebreitet und so zwischen zwei in Holzrahmen ruhende, mit einer dünnen Fettschicht überzogene Glasplatten gebracht. Das Fett absorbt dabei den Duft der Blüten und kann daran bereichert werden, indem man nach einiger Zeit frische Blüten an Stelle der vorigen bringt. Oder aber man führt einen Luftstrom, oder einen Strom sorgfältig gewaschener Kohlensäure zuerst durch die Blumen und dann die mit dem Wohlgeruche beladene Luft durch geschmolzenes Fett oder Oel, welches das abgedunstete ätherische Oel aufnimmt.

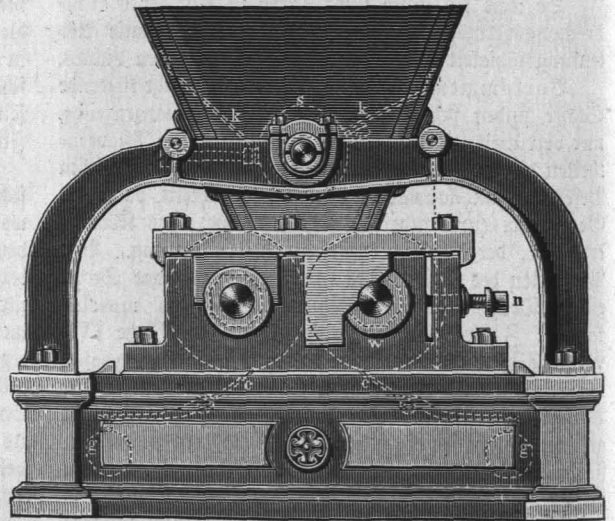
6. Die Deplacirung. Sie besteht in einer unter starkem Drucke bewirkten Extraction mit Alkohol. Die Pflanzentheile werden in einen geschlossenen kupfernen Cylinder gebracht, der durch ein mindestens 10 m langes Rohr mit einem mit Alkohol gefüllten Behälter communicirt. Oeffnet man den Hahn der Verbindungsrohre, so fließt der Alkohol in den tiefer stehenden Cylinder und löst die Oele, welches durch den Druck der hohen Flüssigkeitssäule begünstigt wird.

Bei der Darstellung der ätherischen Oele kommen nur die Methoden 1 bis 3 in Betracht. Die übrigen finden in der Parfümerie Verwendung, um die mit Gerüchen beladenen Fette entweder zur Darstellung von Pommaden, wohlriechenden Oelen zu verwenden, oder um zur Gewinnung der sogenannten Essenzen, die vom Fette aufgenommenen ätherischen Oele diesem durch Be-

handlung mit Alkohol zu entziehen, wobei das darin unlösliche Fett zurückbleibt. Die durch Deplacirung gewonnenen alkoholischen Lösungen werden unmittelbar zur Bereitung von Essenzen verwandt. Wir haben hier nur die drei ersten Methoden zu berücksichtigen, die letzteren finden im Artikel Parfümerie ihre nähere Beschreibung.

Fabrikation der ätherischen Oele. Gleichviel ob man die Oele durch Destillation oder durch Extraction gewinnen will, so sind verschiedene vorbereitende Operationen erforderlich, welche theils eine mechanische Zerkleinerung, theils die Beseitigung oder Gewinnung fremder Bestandtheile bezwecken. Die erstere ist erforderlich, um dem Wasser, dem Dampf oder dem Extractionsmittel die Möglichkeit zu gewähren, in das Innere der zu verarbeitenden Substanz einzudringen und dem Oele Gelegenheit zu geben, von großen Oberflächen zu verdampfen, oder möglichst vielseitig mit dem Extractionsmittel in Berührung zu kommen. Letztere wird ausgeführt da, wo die Substanz das ätherische Oel nicht fertig gebildet enthält, dagegen reich an fettem Oele ist, welches einerseits die spätere Gewinnung des ätherischen Oeles erschweren würde und andererseits einen zu hohen Werth hat, als daß man nicht auf seine Gewinnung als Neben-

Fig. 6.



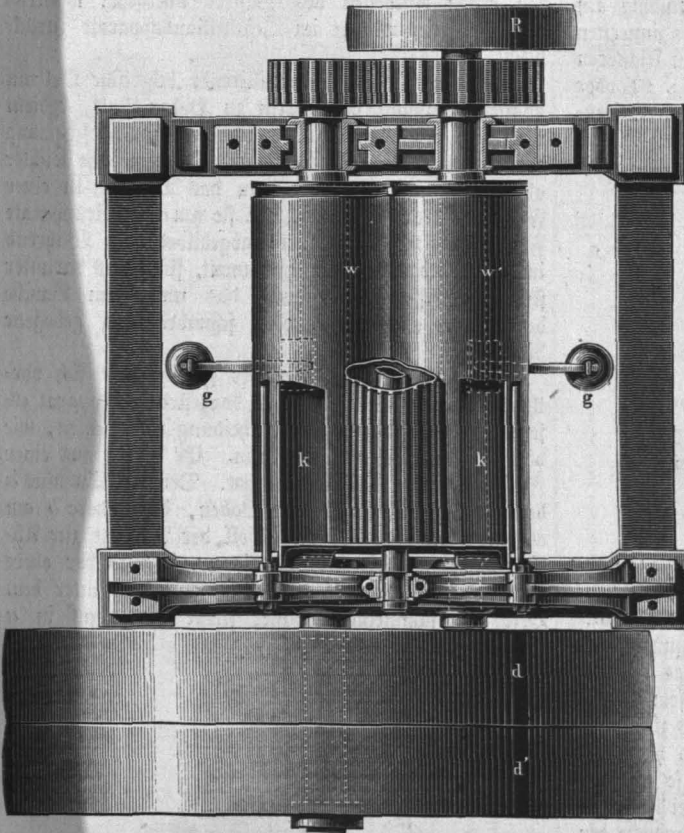
product Bedacht nehmen sollte, so bei der Darstellung des Bittermandelöles und des ätherischen Senföles.

Zur Zerkleinerung bedient man sich der verschiedensten Vorrichtungen, je nach der Natur und den Eigenschaften der zu verarbeitenden Rohmaterialien.

Samen und Körner werden zwischen horizontal liegenden Walzen zerquetscht. Der dazu dienende Apparat, der auch vielfach bei der Zerkleinerung der eigentlichen Oelisaaten angewandt wird, ist in Fig. 6 und Fig. 7 im Durchschnitt und oberer Ansicht dargestellt. w und w' sind zwei glatte horizontal liegende Walzen, von denen w durch die Riemenscheibe d , deren Leerscheibe d' , getrieben wird und durch zwei verschieden große Zahnräder die Bewegung so auf die zweite Walze w' überträgt, daß letztere mit etwas geringerer Geschwindigkeit rotirt als die erstere, wodurch neben dem Druck gleichzeitig eine

Reibung auf die zwischen beiden befindlichen Körner ausgeübt wird. Bei der verschiedenen Größe der zu verarbeitenden Körner muß der Abstand zwischen den beiden Walzen regulirbar sein, da kleine platte Körner sonst bei einer größeren Körnern angepaßten Stellung unzerkleinert die Walzen passiren würden. Zu diesem Behufe

Fig. 7.



sind die Lager von *w* um ein Geringses verschiebbar; die Schraube *n* ist dazu bestimmt, den Abstand beider Walzen zu reguliren. Die an den Walzen hängenbleibenden zerquetschten Massen werden durch die Messer *cc*, welche durch Hebel und Gewichte *gg* gegen die Walzen gedrückt werden, abgestrichen.

Vielfach verwendet man statt dieser Abstreicher auch Abwischer, wollene Lappen, die durch einen Hebel gegen die rotirenden Walzen gedrückt werden. Die zu zerkleinernden Körner fallen durch einen, gewöhnlich vom Speicher kommenden, hölzernen Schlauch in den an diesen sich anschließenden Kumpf, wo die Klappen *kk* und die cannelirte Speisewalze *s* den Zufluß des Samens zu den Walzen reguliren.

Holzige Stengel, Stiele, wie die der Gewürznelken, werden auf der Bocharius-Mühle zermaßlen.

Holz wird zu Spänen geraspelt. Es dient dazu ein mit geriffelten Messern besetzter Stahlconus, der in rasche Umdrehung versetzt wird, 300 Touren pro Minute, und dabei das leise dagegen gedrückte Holz in feine gekrümmelte Späne zerschneidet.

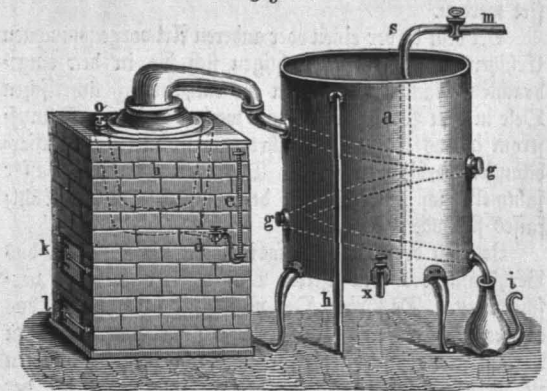
Kräuter, Wurzeln u. dergl. werden in Häckseln zerschnitten, bei denen die Vorwärtsschiebung des Materiales so zu reguliren ist, daß die Zerkleinerung willkürlich weit zu treiben ist.

Fettes Del enthaltende Samen, wie bittere Mandeln oder Senfsamen, werden nach dem Zerquetschen in der hydraulischen Presse, stets ohne erwärmt zu sein, gepreßt. Die verbleibenden Preßkuchen werden auf Kollergängen zerkleinert und auf Schüttelsieben gesiebt.

1. Destillation.

Die Destillation wird auf verschiedene Weise ausgeführt, je nachdem man in kleinerem oder größerem Maßstabe arbeitet, doch hat der Kleinbetrieb, wie er in früheren Zeiten vom Apotheker ausgeübt wurde, gegenwärtig kaum mehr als geschichtliche Bedeutung, da eine vortheilhafte Concurrrenz mit den großen Fabriken nicht mehr möglich ist. Der Apparat, wie man ihn noch in den Apotheken und bei einzelnen Parfümeurs findet, ist in Fig. 8 dargestellt. Derselbe besteht aus einem gemauerten Ofen zur Aufnahme der Destillirblase und dem daneben stehenden Kühlfaß; *k* ist die Ofenthür, *l* die Thür zum Aschenfall, die Feuerung steht an der hinteren Seite mit einem Schornstein in Verbindung. Die Blase (in der Figur durch die äußere punktirte Linie bezeichnet) ist von verzinnem Kupfer, der Helm von reinem Zinn; *d* ist ein nach außen führendes Abloßrohr mit Hahn und Wasserstandzeiger *e*, *o* ist eine durch einen Stöpsel verschließbare Oeffnung im oberen Rande der Blase. Durch den Helm steht die Blase in Verbindung mit dem kupfernen Kühlfaß *a* und zwar mündet die Spitze des Helmes in das zinnerne im Zickzack gebogene Kühlrohr, das nach Abnahme der Schrauben *g* leicht zu reinigen ist. Durch

Fig. 8.



das Rohr *ms*, welches bis fast auf den Boden des Kühlfaßes reicht, wird kaltes Wasser zugeführt, während das erwärmte Wasser oben durch *h* abfließt; ein am

Kohre *ms* angebrachter Hahn gestattet den Zufluß des Kühlwassers zu reguliren. Der Hahn *x* am Boden des Kühlfaßes dient zum Entleeren desselben.

Soll die Blase zur Destillation über freiem Feuer dienen, so wird das Material mit der nöthigen Menge Wasser in die Blase gebracht und nach dem Aufsetzen des Helmes destillirt. Hierbei tritt leicht ein Anbrennen der festen Substanzen ein, man legt daher zweckmäßig auf den Boden der Blase einen durchlöchernten zinnernen Siebboden, der mit Füßen versehen und zum leichteren Einbringen in zwei Hälften getheilt ist (Fig. 9) oder man hängt in die Blase den zinnernen an den Seitenwänden und dem Boden siebartig durchlöchernten Einsatz Fig. 10 (in der Fig. 8 durch die innere punktirte Linie

Fig. 9.

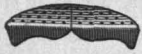
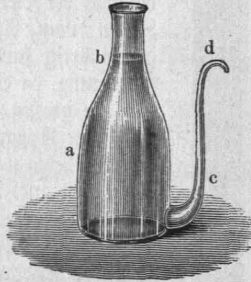


Fig. 10.



Fig. 11.



bezeichnet). In beiden Fällen kommen die festen Substanzen nicht direct auf den Boden der Blase; ein Anbrennen kann also nicht stattfinden. Für die Destillation mit Dampf führt man durch die Oeffnung *o* ein von einem Dampfkessel abgezweigtes Rohr, das bei Anwendung des Siebes Fig. 9 durch ein in diesem befindliches größeres Loch, oder bei Anwendung des zinnernen Einsatzes zwischen diesem und der Flaschenwand hinuntergeht, in beiden Fällen am Boden der Blase mündet. Die Dampfdestillation empfiehlt sich, weil dabei die festen Substanzen nie anbrennen können und die Producte der Destillation nicht zu lange der Einwirkung der höheren Temperatur ausgesetzt bleiben, indem sie durch den Dampfstrom rasch in das Kühlrohr übergeführt und hier condensirt werden.

Bei dem in der einen oder anderen Art vorgenommenen Erhitzen der Blase verflüchtigen sich die in den eingebrachten Samen, Kräutern u. enthaltenen ätherischen Oele in dem Wasserdampfe und werden durch den Dampfstrom in das Kühlrohr geführt, wo sie mit den Wasserdämpfen verdichtet werden. Das Oel und das Wasser sammeln sich in dem unter dem Abflußrohre des Kühlfaßes stehenden Gefäße z.

Je nach der Verbrennungsfähigkeit des Oeles ist das Verhältniß des condensirten Wassers zum Oele ein verschiedenes. Das eine Oel verflüchtigt sich leicht, das andere erfordert eine lange Erhitzung im Wasser oder im Dampfstrom, um in seiner Gesamtmenge gewonnen zu werden. Stets ist aber das Volum des bei der Destillation verdichteten Wassers ein größeres, als das des Oeles, in manchen Fällen ist das Volum des Wassers so groß, daß bei der ersten Destillation sich gar kein Oel abscheidet, sondern alles im Wasser gelöst bleibt. Zur

Gewinnung des in dem Wasser gelösten Oeles kann man auf zwei verschiedene Weisen verfahren. Entweder wird das Wasser über frische Pflanzensubstanz destillirt, Cohobation, wobei das Ueberdestillirende sich so weit an Oel anreichert, daß letzteres sich abscheidet. Oder es wird das mit Oel beladene Wasser einer Destillation für sich unterzogen, wobei die Gesamtmenge des Oeles mit den ersten Antheilen des Wassers übergeht, während von Oel freies Wasser im Destillationsapparate zurückbleibt.

Je nachdem das überdestillirende ätherische Oel auf Wasser schwimmt oder darin zu Boden sinkt, bedient man sich verschiedener Vorrichtungen zur Abscheidung desselben vom Wasser. Bei solchen Oelen, welche leichter als Wasser sind, sammelt man das Destillat in einer Florentiner Flasche, wie sie am Destillirapparate Fig. 8 steht und in Fig. 11 abgebildet ist. Während im Halse *b* das Oel sich ansammelt, fließt das darunter stehende Wasser bei *d* durch das unten am Bauche der Flasche ausgehende, oben schnabelförmig gebogene Rohr *c* ab.

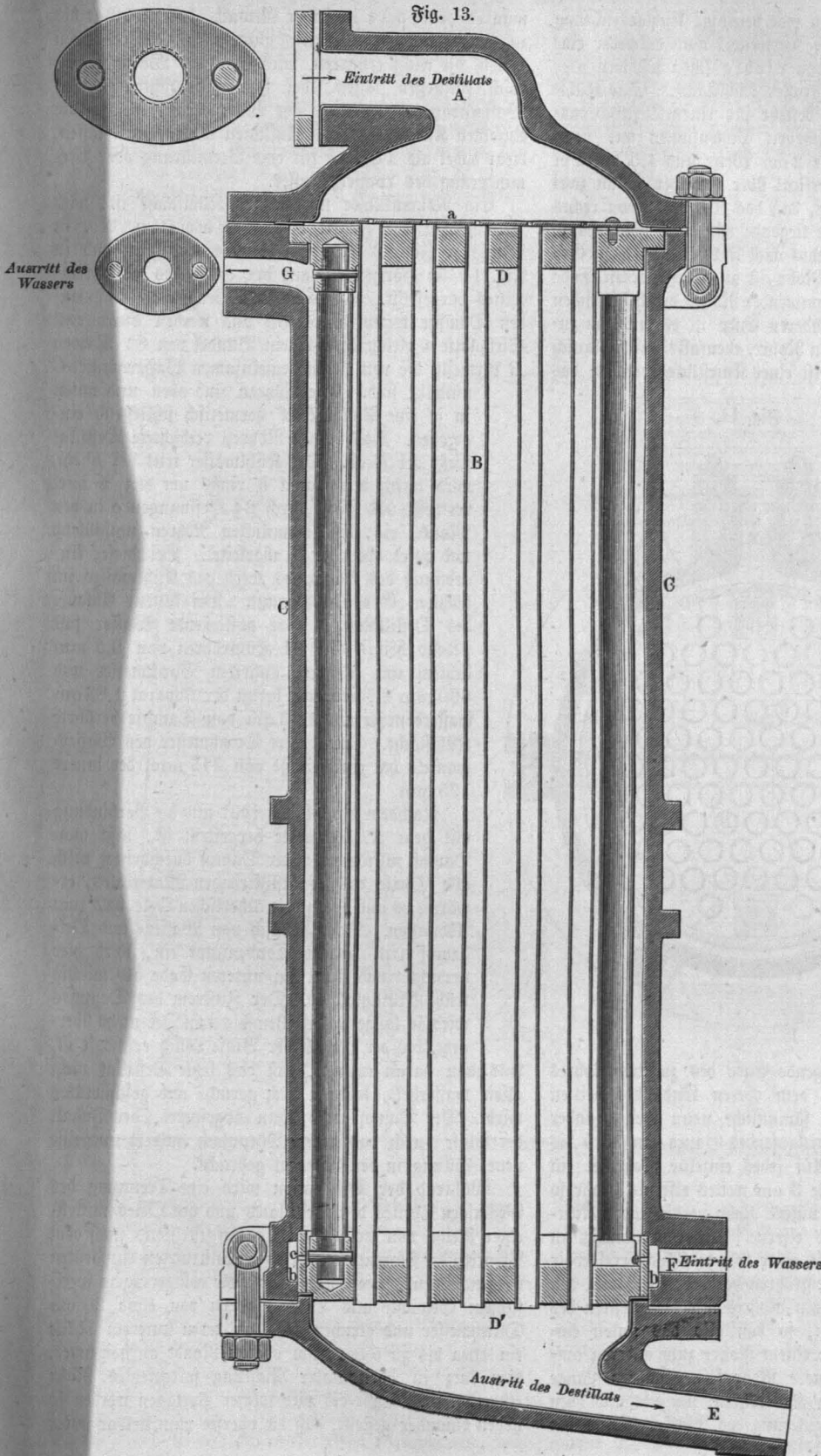
Die zerbrechliche Florentiner Flasche läßt sich vortheilhaft durch den in Fig. 12 dargestellten Apparat ersetzen, welcher sowohl zur Abscheidung von leichten, wie von schweren Oelen dienen kann. Er besteht aus einer Flasche, die zwei Tubulaturen hat. Der eine Tubulus *a* befindet sich dicht über dem Boden, der andere *b* am oberen Theile der Flasche. Soll der Apparat zur Abscheidung von leichten Oelen dienen, so wird der obere Tubulus durch einen Kork verschlossen, das unter dem Oele sich sammelnde Wasser fließt durch das in *a*

Fig. 12.



eingesetzte gebogene Rohr ab. Hat man dagegen ein schweres Oel von Wasser zu trennen, so wird der Tubulus *a* mittelst eines Korkes verschlossen und in *b* das gekrümmte Abflußrohr mittelst eines Korkes befestigt. Das durch den Trichter einfließende Destillat sondert sich nach seinem specifischen Gewichte, das schwere Oel sammelt sich am Boden, das darüber schwimmende Wasser läuft, sobald die Flasche sich füllt, bei *b* ab.

Bei der Ausführung der Destillation ist stets für vollständige Verdichtung der Dämpfe zu sorgen. Als allgemeine Regel gilt möglichst kalter Abfluß des Destillates. Eine Ausnahme hiervon machen nur einzelne Oele, welche bei niedriger Temperatur erstarren und daher bei zu weit getriebener Abkühlung unter Umständen den



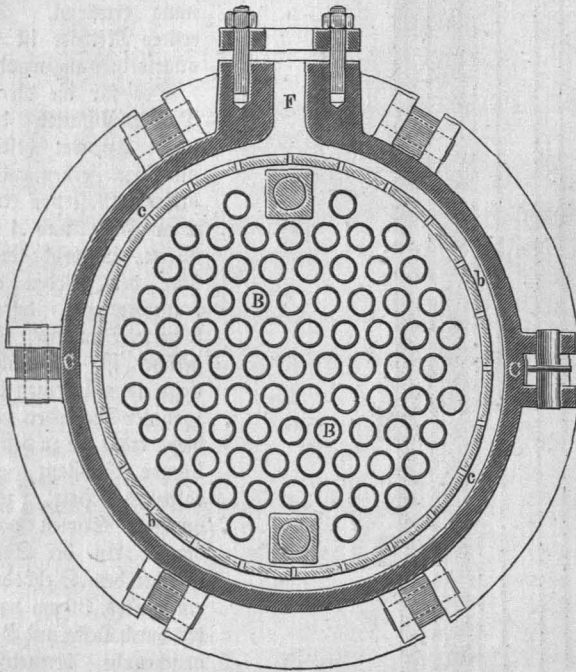
Condensator verstopfen könnten, so Anisöl, Fenchöl und einige andere. Bei diesen ist die Abkühlung so zu regeln, daß die Oele eine ihrem Schmelzpunkte entsprechende Temperatur behalten.

Beim fabrikmäßigen Betriebe destillirt man entweder ohne Wasser, durch direct eingeleiteten Dampf, oder es wird die Substanz mit Wasser in einer Blase mittelst eines Dampfmantels durch Dampf von etwa 3 Atmosphären Spannung erwärmt. Die erstere Methode ist die allgemeiner angewandte.

Der für die directe Dampfdestillation dienende Apparat besteht aus einer eisernen, cylindrischen Blase von etwa 2 m Höhe und 1 m Weite, in welche dicht über dem Boden ein französisches, durchlöcherteres Dampfrohr eingeführt ist. Darüber liegt ein mit Leinen bespannter Siebboden und dieser trägt die zu destillirende Substanz, geraspelttes Holz, zerquetschte Samen oder dergl. An der Seite ist über dem Siebboden ein rundes, 30 cm weites, durch Deckel und Blügel schraube hermetisch verschließbares Mannloch angebracht, welches zum Entleeren dient. Ein gleiches Mannloch im Deckel ist zum Füllen bestimmt, in den Deckel dieses Mannloches ist ein Rohr eingesetzt, welches die Verbindung der Blase mit dem Kühlapparate herstellt. Um Wärmeverluste durch Ausstrahlung zu vermeiden, ist die Blase mit einem schlechten Wärmeleiter, Mauerwerk oder dergl., umgeben.

Als Condensator kann jede beliebige Kühlvorrichtung dienen. Im Großbetriebe verwendet man entweder eine Combination von mehreren Liebig'schen Kühlern oder einen Röhrenkühler von großer Kühlfläche. Eine Kühlvorrichtung ersterer Art besteht für einen Destillationsapparat von den angegebenen Dimensionen aus neun kupfernen Röhren von je 2 cm Weite und 1,5 bis 2 m Länge, dieselben sind vertical über einander so an zwei eisernen Trägern befestigt, daß das eine Rohr von rechts nach links, das darunter liegende von links nach rechts, das dritte wieder von rechts nach links ein geringes Gefälle hat. Das oberste Rohr ist an seinem einen Ende mit dem von der Blase kommenden Rohre durch Flanschen verbunden, an seinem anderen Ende ist es mit dem zunächst unter ihm liegenden Rohre, ebenfalls durch Flansch und Verschraubung mittelst eines Kniestückes vereint; das

Fig. 14.



andere, etwas tiefer liegende Ende des zweiten Rohres auf gleiche Weise mit dem oberen Ende des dritten Rohres u. s. f., so daß sämtliche neun über einander befindliche Röhren ein fortlaufendes Ganze von 13,5 bis 18 m Länge bilden. Auf jedes einzelne Rohr ist ein zweites, im lichten Maße 3 cm weites eisernes Rohr so aufgezogen, daß die das innere Rohr verbindenden Kniestücke frei bleiben. Das eiserne Rohr communicirt an seinem tiefsten Punkte mit einer von dem Wasserreservoir kommenden Röhre, Zweigröhren verbinden jedesmal den höchsten Punkt des unteren Rohres mit dem tiefsten des zunächst höher liegenden, so daß also das unten eintretende Kühlwasser von einem Rohre zum anderen aufwärts steigend, das innere Rohr seiner ganzen Länge nach, mit Ausnahme der Knieröhren, umgibt und oben abfließt. Durch die Regulirung des Wasserzufflusses hat

man es dabei ganz in seiner Gewalt, das Destillat bis zu einem beliebigen Punkte abzukühlen. Bei solchen Oelen, die leicht erstarren, wird man das Wasser wenig rasch einfließen lassen, bei schwer verdichtbaren den Wasserstrom verstärken. Der Wärmegrad, welchen die einzelnen Knieröhren beim Anfühlen wahrnehmen lassen, dient dabei als Maßstab für eine Vermehrung oder Verminderung des Wasserzufflusses.

Ein Röhrenkühler mit großer Kühlfläche ist, nach Zeichnungen der Fabrik von Schimmel u. Co. in Leipzig in Fig. 13 (a. v. S.) im Verticalschnitt und in Fig. 14 im Horizontalschnitt der Höhe des Wassereintrittes dargestellt. Die vom Destillatapparate kommenden Dämpfe treten bei A ein und werden durch eine Siebplatte a gleichmäßig in ein Bündel von 81 Röhren B vertheilt, die von einem gemeinsamen Wassermantel C umhüllt sind. Die Röhren sind oben und unten in je eine Platte *DD'* hermetisch schließend eingezogen. Das in den Röhren verdichtete Destillat fließt bei E ab. Das Kühlwasser tritt bei F ein, wird durch den Canal b rings um den Mantel vertheilt und fließt durch 24 Oeffnungen c in den Mantel ein, die sämtlichen Röhren umspülend und wird oben bei G abgeleitet. Bei dieser Anordnung des Apparates wird das Kühlwasser im höchsten Grade ausgenutzt. Bei kaltem Ablaufe des Destillates ist das abfließende Wasser fast siedend heiß. Bei 81 Kühlröhren von 9,5 mm lichtigem und 13 mm äußerem Durchmesser und 600 mm Röhrenlänge besitzt der Apparat 1,83 qm wasserbenetzte und 1,33 qm vom Dampfe berührte Kühlfläche. Der äußere Durchmesser des Wassermantels hat eine Größe von 215 mm, der innere 195 mm.

Nachdem die Blase gefüllt und die Verbindung mit dem Kühlapparate hergestellt ist, läßt man Dampf zuströmen. Der Dampf durchdringt rasch alle Theile des zu destillirenden Materiales, erwärmt es und bringt die ätherischen Oele bald zum Abdunsten. Das Gemisch von Wasser- und Oeldampf tritt in den Condensator ein, wird hier verdichtet und fließt am unteren Ende als milchig trübe Flüssigkeit ab. Der Zustrom des Dampfes wird so lange unterhalten bis kein Oel mehr übergeht, bis der Inhalt der Blase völlig erschöpft ist, was man daran erkennt, daß das letzte Destillat nicht allein wasserhell, sondern auch geruch- und geschmacklos wird. Der Dampf wird dann abgesperrt, der Inhalt der Blase durch das untere Mannloch entleert und eine neue Füllung in den Apparat gebracht.

Während der Destillation wird eine Trennung des wässerigen Theiles des Destillates und des Oeles mittelst einer Reihe von terrassenförmig aufgestellten, nach dem Principe der Florentiner Vorlagen construirten Apparaten vorgenommen. Sie bestehen für Oele von geringem specifischem Gewichte aus Blechcylindern von etwa 20 cm Durchmesser und gleicher Höhe, an deren unterem Theile ein etwa bis zu 5 cm vom oberen Rande aufsteigendes, hier kurz in horizontaler Richtung fortgesetztes Rohr eingefügt ist. Drei bis vier solcher Vorlagen werden so neben einander gestellt, daß die oberste unmittelbar unter

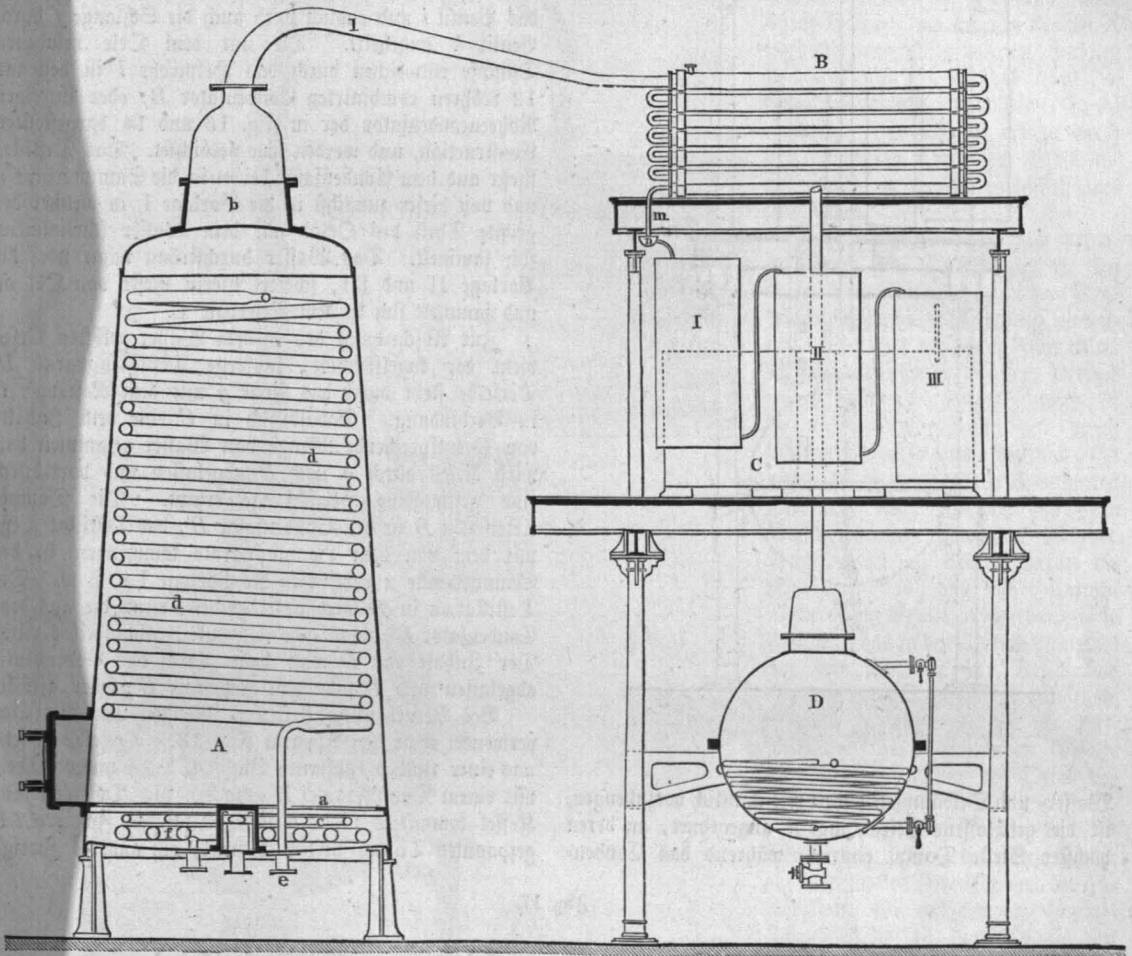
dem Abfluß des Kühlapparates, die nächste so viel tiefer, daß die obere Biegung des Abflußrohres der ersten gerade über ihrem Rande steht u. s. f.

Das vom Condensator kommende, von beigemischten Deltropfen milchige Destillat füllt nach und nach die erste Vorlage an. Während dessen findet bereits ein Aufsteigen der Deltropfen zur Oberfläche statt, es lagert sich hier eine Delschicht ab, während ein weniger getrübbtes Wasser aus dem Ansatzrohre der ersten Vorlage in die zweite abfließt. Dieses sammelt sich in der zweiten Vor-

lage, wo wieder eine Trennung des Oeles vom Wasser erfolgt, in der letzten Vorlage sammelt sich nahezu klares Wasser. Das aus der letzten Vorlage abfließende Wasser wird in einen größeren Behälter geleitet, um durch eine systematische Rectification die letzten Antheile gelösten oder in unendlich feiner Vertheilung enthaltenen Oeles zu gewinnen.

Bei solchen Oelen, die ein höheres specifisches Gewicht als Wasser haben, die also in Wasser unterinken, ist eine geringe Abänderung der Vorlagen erforderlich.

Fig. 15.



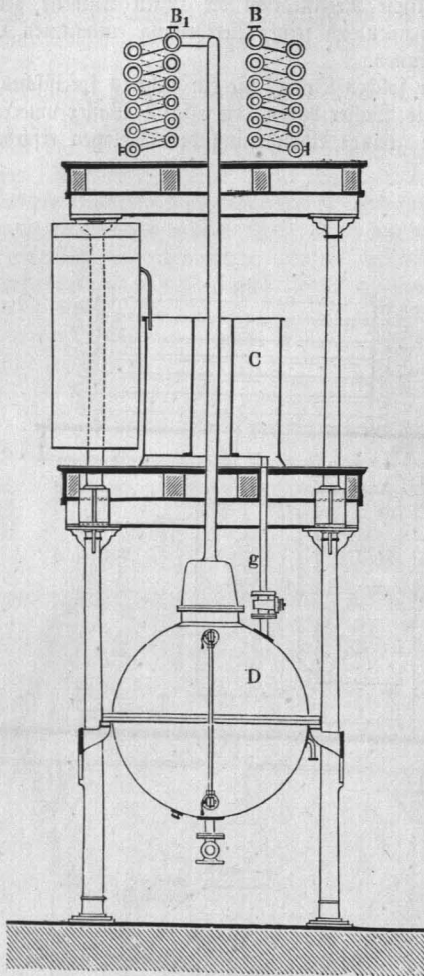
Für diese verwendet man cylindrische Behälter, an deren oberem Rande eine Schnauze angebogen ist. Das Oel sinkt hier zu Boden, während das überstehende Wasser oben abfließt und aus einer Vorlage in die andere geleitet wird.

Ein für die Dampfdestillation von trockenen Substanzen bestimmter Apparat von Schimmel u. Co. in Leipzig, D. R.-P. 10288, ist in Fig. 15 im Längenschnitt, in Fig. 16 im Querschnitt, in Fig. 17 im Grundriß dargestellt. Der eiserne Destillirapparat A, welcher, um ihn vor Wärmeverlusten zu bewahren, mit

einer Umhüllung von geringem Wärmeleitungsvermögen umgeben ist, hat eine Höhe von 3,1 m bei einem oberen Durchmesser von 1,2 m und einem unteren von 1,6 m. Bei diesen Dimensionen werden in jeder Operation 2500 kg Kummel und ähnliche Materialien verarbeitet. In einer Entfernung von 0,2 m vom unteren, etwas vertieften Boden liegt ein Siebboden a, der das durch das Mannloch b eingefüllte Material trägt. Bei solchen Substanzen, welche sich dicht zusammenlagern, ist es zweckmäßig, mehrere solcher Siebböden in verschiedenen Höhen des Apparates anzubringen. Der Dampf wird

durch das durchlöchernte Kranzrohr *e* unter dem untersten Siebboden zugeführt und durchdringt das zu destillierende Material gleichförmig. Um einer Condensation von

Fig. 16.



Wasser- und Oeldämpfen soweit wie thunlich vorzubeugen, ist die geschlossene Heizschlange *d* angeordnet, an deren höchster Stelle Dampf eintritt, während das Condens-

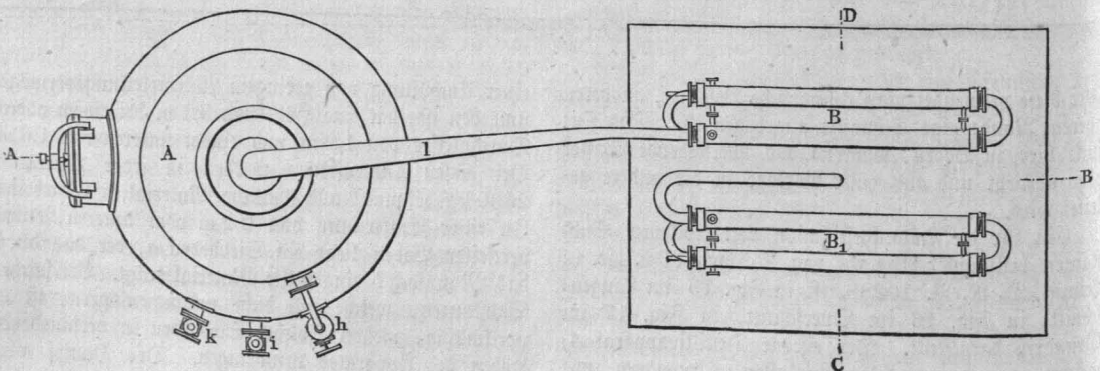
ationswasser bei *e* durch einen gut functionirenden Condenswasserableiter abgeführt wird. Die geringen Mengen von Flüssigkeit, deren Verdichtung trotz der Heizschlange nicht ganz zu vermeiden ist, werden durch die zweite, unter dem Siebboden *a* liegende, geschlossene Heizschlange *f* beständig wieder verdampft.

Die zu entölenen Materialien werden nach Abnahme des Helmes durch die obere Oeffnung eingefüllt und bis zu 0,2 m Höhe über die oberste Windung der Heizschlange *d* geschichtet. Durch das Ventil *h* läßt man zunächst Dampf in die Heizschlange *d* strömen, um den ganzen Apparat und seinen Inhalt anzuwärmen. Ist dies erfolgt, so erhält das gelochte Rohr *e* Dampf durch das Ventil *i* und endlich wird auch die Schlange *f* durch Ventil *k* angeheizt. Die mit dem Oele beladenen Dämpfe entweichen durch das Helmrohr *l* in den aus 12 Röhren combinirten Condensator *B*, oder in einen Röhrencondensator der in Fig. 13 und 14 dargestellten Construction, und werden hier verdichtet. Das Destillat fließt aus dem Condensator bei *m* in die Sammelrinne *n* und von dieser zunächst in die Vorlage I, in welcher der größte Theil des Oeles auf dem Wasser schwimmend sich sammelt. Das Wasser durchströmt dann noch die Vorlage II und III, scheidet hierin Reste von Oel ab und sammelt sich in dem Reservoir *C*.

Zur Abscheidung des in dem Wasser gelösten Oeles dient der kugelförmige, kupferne Destillirapparat *D*. Derselbe steht durch das Rohr *g* mit dem Reservoir *C* in Verbindung. Sobald sich in *C* eine dem Inhalte von *D* entsprechende Menge von Wasser gesammelt hat, wird dieses durch *g* nach *D* abgelassen und dort durch eine geschlossene Heizschlange erhitzt. Die Dämpfe treten von *D* in den Condensator *B'*, das Destillat fließt mit dem von dem Hauptapparate kommenden in der Sammelrinne *n* vereint in die Vorlage I u. s. w. Die Destillation in *D* wird unterbrochen, wenn die aus dem Condensator *B'* ablaufende Flüssigkeit geschmacklos wird. Der Inhalt von *D* wird dann durch das Bodenventil abgelassen und *D* aus dem Reservoir *C* wieder gefüllt.

Bei Verarbeitung kleinerer Mengen von Material verwendet man den Apparat Fig. 18. Derselbe besteht aus einer runden kupfernen Blase *A*, deren unterer Theil mit einem Dampfmantel *B* umgeben ist. Das von dem Kessel kommende Rohr *a* leitet durch das Zweigrohr *b* gespannten Dampf in den Mantel, ein anderes Zweig-

Fig. 17.



rohr *c* endet in dem durchlöcheren Kranzrohre *d* im Inneren der Blase, so daß man nach Belieben mit direct einströmendem Dampfe oder indirect durch die vom Mantel ausgehende Wärme heizen, oder auch beide Heizmethoden vereinigen kann, indem man sowohl Dampf in den Mantel wie auch durch das Kranzrohr in die zu destillirende Masse strömen läßt. Durch den im Mantel angebrachten Hahn *e* entleert man von Zeit zu Zeit das Condensationswasser in dem Maße, wie es sich in

sich vom Wasser trennt, das noch mit mehr oder weniger Del beladene Wasser fließt beständig durch das Trichterrohr *F* in die Blase zurück.

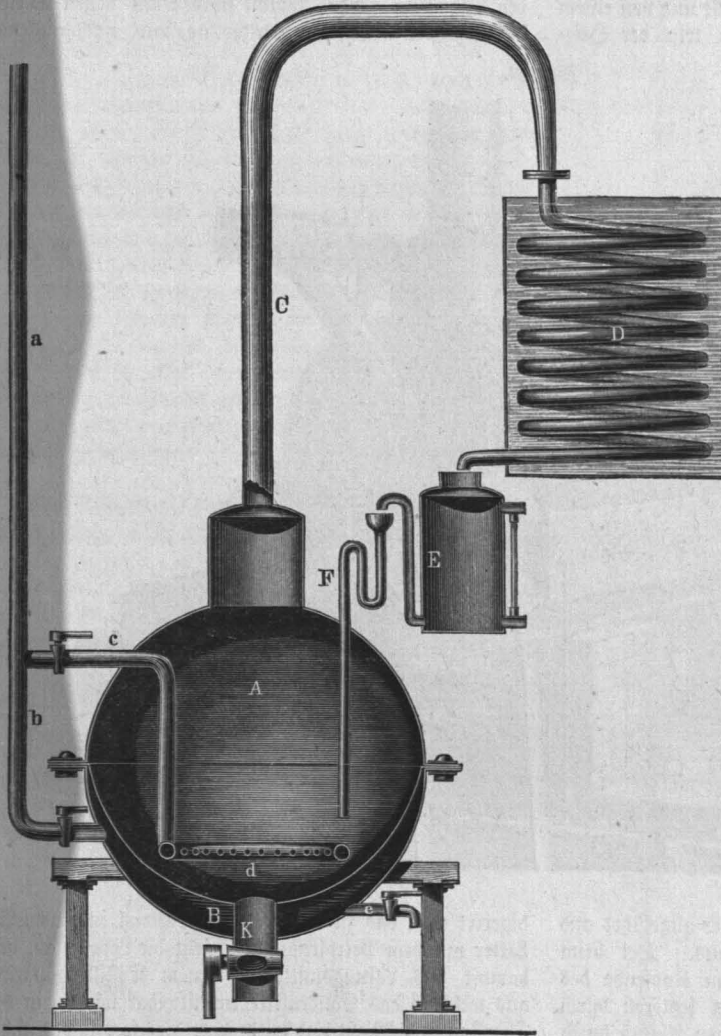
Durch diese Vorrichtung des Apparates, die Schimmel u. Co. in Leipzig patentirt ist, erreicht man es, daß am Ende der Operation nur eine minimale Menge von mit Del beladenem Wasser verbleibt, indem das Wasser, so wie es in der Vorlage *E* sich vom dem Oele gefondert hat, immer wieder zur Rectification kommt. Man setzt die Destillation so lange fort, bis das aus der Schlange *D* ablaufende Wasser geruchlos wird. Der in der Blase verbleibende Rückstand wird durch Deffnen des an dem Rohre *K* vorhandenen weitgebohrten Hahnes in einen unter dem Fußboden des Destillationsraumes befindlichen Canal entleert. Die Füllung erfolgt durch ein am oberen Theile der Blase angebrachtes, hermetisch verschließbares Mannloch.

Dieser Apparat eignet sich besonders auch zur Gewinnung der bei bloßer Dampfdestillation in dem Condensationswasser enthaltenen Delmengen. Das aus der letzten Florentiner Vorlage abfließende Wasser, welches immer noch Del enthält, wird in diesen Apparat gebracht und durch indirecte Hitze so lange destillirt, bis alles Del in der Vorlage *E* enthalten und das letzte Wasser aus dem Schlangengerohre geruchlos abläuft. Bringt man an dem Apparate die Einrichtung an, daß das Helmrohr *C* durch ein Ventil absperrbar ist, so kann man das zu destillirende Material vor dem Beginne der Destillation einem höheren Dampfdrucke aussetzen, wodurch in vielen Fällen die Aufschließung der ölführenden Gefäße und die Abscheidung des Oeles begünstigt wird.

Die durch Destillation entölten Materialien bilden in vielen Fällen ein werthvolles Nebenproduct der Fabrication. Sie enthalten die sämtlichen Bestandtheile der Rohstoffe, mit Ausnahme der ätherischen Oele, resp. der Stoffe, aus welchen dieselben hervorgegangen sind. Die entölten

Samen sind namentlich reich an Eiweiß, Fett und sonstigen Nährstoffen der Thiere und können daher als concentrirte Futtermittel Verwendung finden. So die Rückstände der Bereitung des Bittermandelöles, der Kümmel, Fenchel, Anis, Coriander &c. Erstere bilden eine breiförmige Masse, die dieses Zustandes wegen nicht wohl auf weitere Entfernungen transportirbar ist und daher an benachbarte Schweinemäster abgegeben wird. Die mit directem Dampf destillirten Samen können entweder in frischem Zustande an Milchthiere verfüttert

Fig. 18.



Mantel ansammelt; am Mantel ist ferner noch ein Sicherheitsventil vorhanden, welches sich nach dem Abstellen des Dampfes nach innen öffnet und der Luft bei der Abkühlung Zutritt gewährt, wodurch einem eventuell eintretenden Zusammenrücken des Dampfmanfels durch das Gewicht der Atmosphäre vorgebeugt wird.

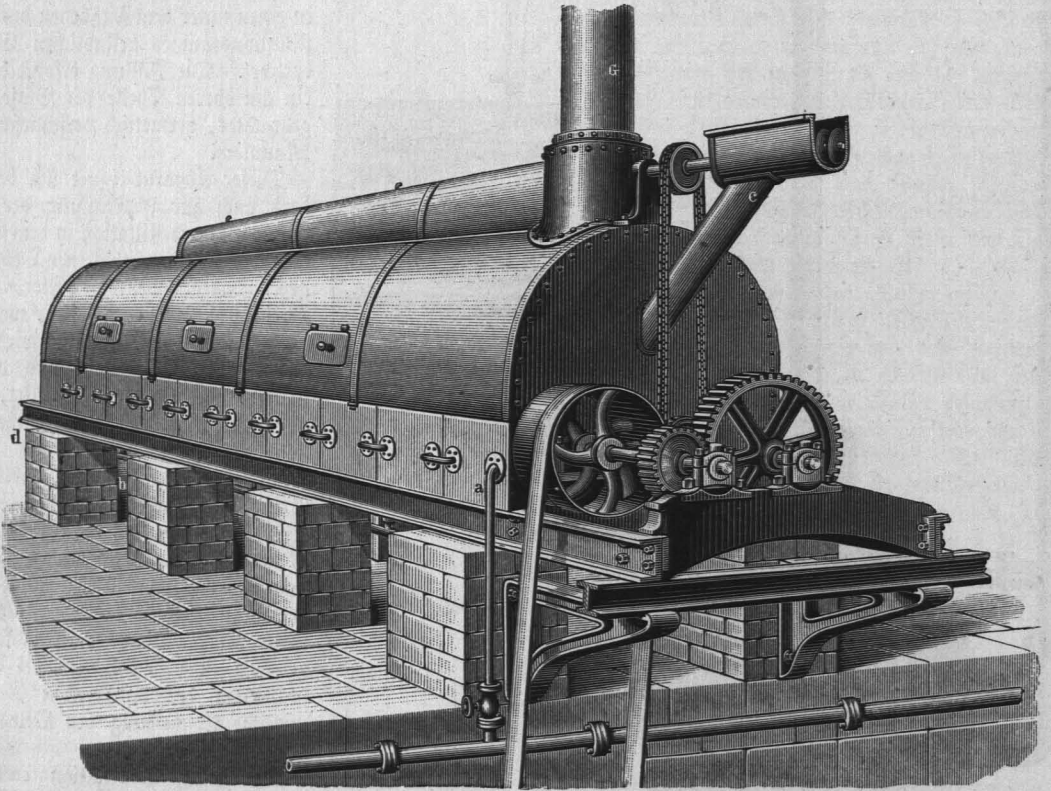
Die Dämpfe entweichen aus der Blase durch das Rohr *C* und treten in einen Condensator *D* von beliebiger Construction. Das Gemisch von Wasser und Del fließt in die Florentiner Flasche *E*, worin das Del

oder zweckmäßiger getrocknet werden, um dann als Futtermittel in den Handel gebracht zu werden.

Ein von A. Theisen in Leipzig construirter Trockenapparat, der sich im Großbetriebe vortrefflich bewährt hat, ist in Fig. 19 in äußerer Ansicht, in Fig. 20 im Querschnitte und in Fig. 21 im Längenschnitte dargestellt. Er besteht aus einem lang gestreckten, muldenförmigen Körper *A*, an dessen Kopfende das zu trocknende Material durch die Transportschnecke *c* beständig eingefüllt wird. Der fast halbkreisförmig gestaltete Boden *B* ist, um die Heizfläche möglichst zu vergrößern, aus gewelltem Blech hergestellt und von einem Dampfmantel *C* umgeben. In diesen tritt der Heiz-

dampf bei *a* ein, das Condenswasser findet am entgegengesetzten Ende seinen Abfluß in die Röhrenleitung *b*. Im Inneren von *A* liegt die lange, durch ein Vorgelege in langsame Rotation zu versetzende Welle *D*, an welcher die Schaufelleisten *E* mittelst Speichen befestigt sind. An diese Leisten sind die schwach gekrümmten Schaufelbleche *F* geschraubt und diese sind so gestaltet, daß sie in die Vertiefungen der Wellungen des Bodenbleches eingreifen. Bei der Rotation der Welle wird das am Kopfende eingeworfene, auf dem Boden liegende Material beständig von den einzelnen Schaufeln gehoben, gleitet dann an den Schaufeln herab, kommt immer mit neuen Stellen des geheizten Bodens in Berührung, wird nach und nach

Fig. 19.



dem entgegengesetzten Ende des Apparates zugeführt und fällt hier, vollständig getrocknet, heraus. Der beim Trocknen gebildete Dampf entweicht am Kopfende des Apparates in den Schlot *G*. Das im letzteren durch Abkühlung verdichtete Wasser findet seinen Abfluß durch das Rohr *H*.

2. Die Extraction.

Zur Extraction der ätherischen Oele lassen sich verschiedene Lösungsmittel anwenden, wie Aether, Chloroform *z.*, keines derselben eignet sich für diesen Zweck aber so gut wie der sorgfältigst rectificirte Petroleumäther, der schon bei einer Temperatur von ca. 50° vollständig flüchtig ist, bei genügender Reinigung einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt und zu billigen Preisen im Handel zu beziehen ist. Zur Extraction

digerirt man das zu extrahirende Material in einem Behälter mit dem Petroleumäther, zieht die Lösung ab, verdampft das Lösungsmittel in einem Distillirapparate, aus welchem das Condensirte unmittelbar wieder in den Digestor zurückfließt und wiederholt dies so oft, bis nichts Lösliches mehr aufgenommen wird.

Da der Petroleumäther aber nicht nur die ätherischen Oele, sondern auch Fett, Harz *z.* aufnimmt, so muß der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand einer Destillation mit Wasser unterworfen werden. Dazu dient am besten der beschriebene Apparat zur continuirlichen Destillation, Fig. 18, bei welchem das mit dem Oele übergehende Wasser beständig in die Blase zurückfließt.

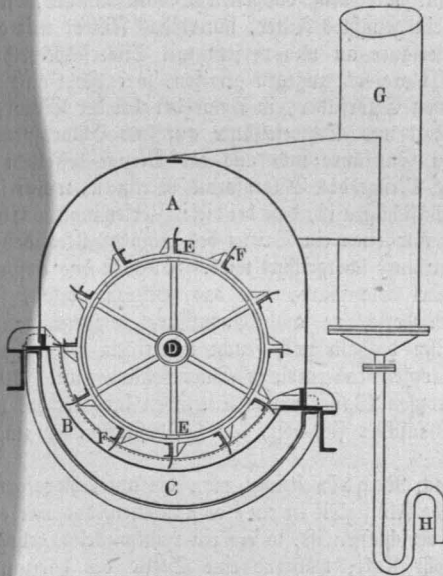
Bei der Rectification fängt man den ersten Theil des Destillates in einer besonderen Vorlage auf, um Reste

von Petroleumäther, die beim Abdunsten im Oele zurückgeblieben sind, abzuschneiden. Dieser Antheil des Petroleumäthers, der nur wenig Oel enthält, wird bei der nächsten Extraction dem Material zugefügt. Die bei der Rectification abzuschneidenden Fette und Harze haben die Eigenschaft, die ätherischen Oele mit großer Energie zurückzuhalten und dieselben schwierig im Wasserdampf abzdunsten zu lassen. Man muß daher bei allen solchen Substanzen, die viel Fett und Harz enthalten, sehr lange destilliren, um alles ätherische Oel zu gewinnen. Dieser Umstand macht dies Verfahren wenig geeignet für viele Anwendungen; so große Hoffnungen man auch bei seiner ersten Einführung hatte, so beschränkt man sich doch jetzt meist darauf, nur Substanzen von sehr hohem Gehalt an ätherischem Oele, wie Gewürznelken u. dergl., nach dieser Methode zu verarbeiten.

Auf welche Weise die Oele auch gewonnen sein mögen, so scheiden sie doch meistens nach einiger Zeit, Wochen oder Monaten, eine schleimige, harzige, gefärbte Materie ab. Viele Fabrikanten nehmen hierauf keine Rücksicht und bringen die Oele, so wie sie bei der ersten Destillation gewonnen werden, in den Handel. Andere unterwerfen die gelagerten Oele einer Rectification mit Wasser und erhalten dadurch ein weit besseres und auf die Dauer haltbareres Material; die rectificirten Oele sind, soweit sie nicht einen ihnen eigenthümlichen Farbstoff besitzen, wasserhell und farblos, während die gleichen Oele im nicht rectificirten Zustande meist gelblich oder grünlich gefärbt sind.

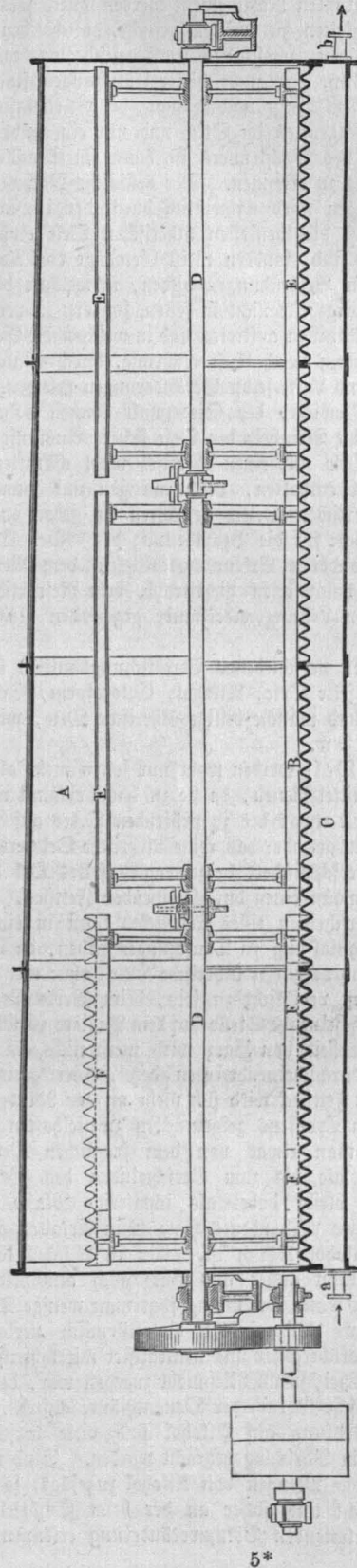
Verfälschungen der ätherischen Oele und deren Erkennung. Die ätherischen Oele sind wegen ihres

Fig. 20.



hohen Preises Verfälschungen ausgesetzt. Die Stoffe, welche den Oelen zugesetzt werden, sind sehr verschiedener Art, es werden geruchlose und auch selbstzündende, den zu verfälschenden Oelen ähnliche, Flüssigkeiten zugesetzt und zwar von verschiedener Art und immer in neuer Weise.

Fig. 21.



Mit dem größten Raffinement werden durch solche Zusätze Flüssigkeiten zu erzielen gesucht, welche den echten Oelen in den physikalischen Eigenschaften möglichst genau gleichen. Manche dieser Fälschungen sind wohl auf chemischem Wege nachweisbar, bei vielen lassen uns aber die Reagentien im Stich und nur ein geübtes Geruchsorgan des Sachkenners ist dann im Stande, eine Verfälschung zu erkennen. Der chemische Nachweis von Verfälschungen wird namentlich durch den Umstand erschwert, daß die wenigsten ätherischen Oele einheitliche Substanzen sind, sondern meist Gemenge von Terpenen mit anderen Verbindungen bilden, in welchen die einzelnen Gemengtheile nicht in festen, sondern in veränderlichen Verhältnissen auftreten und in welchen die Gemengtheile außerdem durch Aufbewahrung, durch Einwirkung von Licht und Luft, selbst Veränderungen erleiden. Das spezifische Gewicht, der Siedepunkt können daher nur dann über die Reinheit der Oele sichere Auskunft geben, wenn die Oele nur einen chemisch wohl charakterisirten Bestandtheil enthalten, bei Gemengen und namentlich bei veränderlichen Oelen gewähren sie jedoch nur geringen Anhalt für die Beurtheilung der Güte. Dasselbe gilt von anderen Erkennungsmitteln: dem Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl, dem Refraktionsvermögen, dem Leitungswiderstande gegen den elektrischen Strom.

Von den verschiedenen Verfälschungsmitteln sind zu erwähnen: fette Oele, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und manche billige ätherische Oele, wie Terpentinöl u. s. w.

Fette Oele werden wohl nur selten mehr als Verfälschungsmittel dienen, da sie zu leicht erkannt werden. Man tröpfelt etwas des zu prüfenden Oeles auf Papier und erwärmt gelinde: das reine ätherische Oel verdunstet, der Fleck verschwindet, beigemengtes fettes Oel hinterbleibt und macht einen durchscheinenden Fettfleck.

Das Erscheinen eines Fettflecks kann in einzelnen Fällen Veranlassung zu Täuschungen geben, da manche ältere, etwas verharzte ätherische Oele, ohne mit eigentlichen Fetten verfälscht zu sein, beim Verdunsten eine etwas durchscheinende Stelle auf dem Papiere zurücklassen. Bei Anwesenheit von Harz wird meist nicht ein gleichmäßiges Durchscheinendwerden des Papiers eintreten, sondern der Fettfleck wird sich mehr an den Rändern des verdunsteten Tropfens zeigen. In zweifelhaften Fällen verdunstet man etwas von dem fraglichen Oele auf einem Uhrglase bis zum Verschwinden des Geruches, fettes Oel bleibt dabei als schmierige Masse zurück, während etwa vorhandenes Harz beim Erkalten erstarrt und in Alkohol löslich ist. Ein in Alkohol löslicher Rückstand kann außer aus Harz auch aus Ricinusöl bestehen; zu seiner Erkennung fügt man wenige Tropfen Salpetersäure hinzu, läßt die stürmisch verlaufende Reaction vorübergehen und neutralisirt mit kohlen-saurem Natron, wobei, wenn Ricinusöl zugegen war, der ganz charakteristische Geruch der Denanthsäure auftritt.

Zur Prüfung auf Alkohol sind viele verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht worden. Sind irgendwie erhebliche Mengen von Alkohol zugefügt, so lassen sie sich leicht und sicher an der beim Schütteln mit Wasser eintretenden Volumveränderung erkennen. In

einem calibrirten Glasrohre wird ein bestimmtes Volumen, z. B. 10 ccm, des Oeles abgemessen und ein gleich großes Volumen Wasser zugefügt. Das mit einem Kork gut verschlossene Rohr wird etwa eine Minute lang kräftig geschüttelt und dann aufrecht gestellt, bis das Oel sich scharf vom Wasser gesondert hat. Bei Abwesenheit von Alkohol ist die wässrige Schicht nach dem Versuche genau so groß, wie vorher, während vorhandener Alkohol dem Oele durch das Wasser entzogen wird und daher die wässrige Schicht vergrößert und das Oelvolumen verringert erscheint.

Ist die beim Schütteln mit Wasser eintretende Volumenveränderung unbedeutend, so daß Zweifel über die Anwesenheit von Alkohol entstehen können, so trennt man das Wasser von dem Oele und unterwirft ersteres der Destillation, wobei man nur die zuerst übergelenden Tropfen sammelt. Werden diese mit einer Lösung von Jod in Jodkalium und dann mit kohlen-saurem Natron versetzt und gelinde erwärmt, so entsteht beim Erkalten ein gelber krystallinischer Niederschlag von Jodoform.

Beide Reactionen sind ganz entscheidend und machen alle anderen Prüfungsmethoden entbehrlich.

Um Chloroform, das namentlich den schwereren Oelen, meistens mit Alkohol zusammen, zugelegt wird, um das spezifische Gewicht dem des echten Oeles gleich zu machen, in den ätherischen Oelen nachzuweisen, giebt Hager folgende Methode an: etwa 15 Tropfen des zu prüfenden Oeles werden in einem Probirrohr mit so viel Alkohol versetzt, bis sie sich gelöst haben, dann werden 30 bis 40 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und einige Zinkblechschmizel hinzugefügt, gelinde erwärmt, bis eine Wasserstoffentwicklung eintritt und das Erwärmen öfter wiederholt, bis die Entwicklung beendet ist. Man verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, filtrirt durch ein genäßtes Filter, säuert das Filtrat mit etwas Salpetersäure an und versetzt mit Silber-salpeterlösung. War Chloroform zugegen gewesen, so entsteht eine Trübung von Chlor-silber, in Folge der bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf das Chloroform gebildeten Salzsäure und aus der Menge desselben läßt sich die Menge des Chloroforms berechnen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß bei dieser Färbung des Chloroforms nur etwa ein Drittel des Chlorgehaltes desselben in Salzsäure übergeführt wird. Enthielt das ursprüngliche Oel Blausäure, wie das Bittermandelöl, so ist dem Niederschlage auch Cyan-silber beigemischt, man muß ihn deshalb noch feucht mit einem Gemische von 40 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 20 bis 25 Tropfen Wasser einige Secunden lang kochen, wobei das Cyan-silber sich löst, das Chlor-silber aber ungelöst bleibt.

Nach Nagatsky bringt man die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit in ein Kochfläschchen, das mit einem Kork verschlossen ist, worin ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr steckt; während eine Stelle des horizontalen Theiles dieser Glasröhre zum Glühen erhitzt wird, erwärmt man das Kochfläschchen gelinde: vorhandenes Chloroform entweicht, zerfällt in der Glühhitze in Kohle, Salzsäure und Chlor, welches ein in die Mündung der Glasröhre geschobenes, mit Jodkaliumkleister bestrichenes Papier bläut und so erkannt wird.

Die sicherste Nachweisung des Chloroforms gewährt die von A. W. Hofmann¹⁾ entdeckte Umwandlung desselben in Isonitril, welche bei Gegenwart von Monaminbasen in alkoholischer alkalischer Lösung stets eintritt. Das zu prüfende Del wird in eine alkoholische Lösung von Natronhydrat, der etwas Anilin zugesetzt ist, gegossen und ganz gelinde erwärmt. Bei Gegenwart der geringsten Menge von Chloroform tritt sofort der betäubende, widervärtige Geruch des Nitriles auf.

In schamlosester Weise wird die Verfälschung des Senföles mit Schwefelkohlenstoff betrieben, obgleich diese mit größter Leichtigkeit nachweisbar ist. Erwärmt man das Del in einem Destillirapparate dauernd auf eine 70° C. nicht übersteigende Temperatur, so destillirt bei diesem Wärmegrade der Schwefelkohlenstoff vollständig über und ist an seinem Verhalten: Untersinken in Wasser, Kautbogenprobe, leicht erkennbar. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß Spuren, bis zu etwa 0,5 Proc., Schwefelkohlenstoff in jedem Senföle vorkommen (vergl. Senföle).

Zur Prüfung der ätherischen Oele auf Terpentinöl sind verschiedene Methoden angegeben; eine der älteren ist folgende: man reibe etwas des Oeles zwischen den Händen oder zünde eine Probe an und blase die Flamme nach einiger Zeit wieder aus; in beiden Fällen wird das Terpentinöl sich durch den Geruch wahrnehmen lassen; oder man schüttelt das Del mit dem gleichen Volum Alkohol von 80 Proc., wobei Terpentin-, Anis- und Fenchelöl sich nicht lösen.

Von Heppe ist eine Probe angegeben, welche das Terpentinöl, neben diesem aber auch die anderen sauerstofffreien Oele in den sauerstoffhaltigen erkennen läßt; sie beruht auf folgendem Verhalten der Oele gegen Nitroprussidkupfer. Ein vollkommen trockenes Reagenrohr von etwa 8 bis 10 cm Länge und 0,5 bis 1 cm Weite fülle man bis zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ mit dem fraglichen Oele, setze eine etwa einen Nadelknopf große Menge sehr fein zerriebenen, gut getrockneten Nitroprussidkupfers hinzu, erhitze zum Sieden und lasse nach einige Secunden langem Kochen erkalten und das Pulver sich absetzen. Bei sauerstoffhaltigen Oelen ist das Pulver schwarz, grau oder braun und das Del mehr oder weniger dunkel gefärbt; bei Gegenwart eines sauerstofffreien Oeles dagegen ist es schön grün oder blaugrün und das überstehende Del hat seine Farbe nicht verändert oder ist nur sehr wenig dunkler geworden. Bei sehr geringen Mengen der Beimengung muß man nur sehr wenig der Kupferverbindung anwenden und bei der Beobachtung der Farbe nöthigenfalls die Lupe zur Hülfe nehmen; Nebenversuche mit notorisch reinem Oele sind namentlich dem Ungeübten sehr anzurathen.

Manche Oele charakterisiren sich durch ihr Verhalten gegen Jod, indem sie damit zusammengebracht entweder lebhaft verpuffen, oder nur geringe Wärmeentwicklung zeigen, dabei schwache Dämpfe ausstoßend, oder gar nicht auf Jod reagiren. Zu den ersteren gehört namentlich das Terpentinöl und seine Verwandten, so daß die Jodprobe in manchen Fällen Verfälschungen mit Terpentinöl nachweisen läßt. Zur Ausführung der Probe bringt man etwa 0,1 g Jod in ein Uhrglas und fügt

4 bis 5 Tropfen des zu prüfenden Oeles hinzu. Die einzelnen Oele zeigen dabei folgendes Verhalten:

Lebhafte Verpuffung bei starker Temperaturerhöhung und reichliche Ausstoßung von meist gefärbten, grauen oder hellgrauen Dämpfen findet statt u. A. bei:

Terpentin-, Citronen-, Pommeranzen-, Bergamotte-, Lavendel-, Macis-, Sadebaum-, Spißöl.

Geringe Erwärmung und wenig Dämpfe zeigen:

Anis- und Sternanis-, Kamillen-, Fenchel-, Majoran-, Krauseminz-, Rosmarin-, Thymian-, Sassafrasöl. Ohne Einwirkung, meist das Jod mit mehr oder weniger intensiver Färbung lösend, bleiben:

Rosen-, Bittermandel-, Calmus-, Cajeput-, Pfefferminz-, Kauten-, Senf-, Thier-, Bernstein-, Baldrian-, Zimmtöl.

Endlich in einzelnen Fällen kann die von Hager empfohlene Schwefelsäureweingeistprobe sich zur Erkennung von Verfälschungen nützlich erweisen. Man giebt in ein Reagenrohr 5 bis 6 Tropfen des ätherischen Oeles und 25 bis 30 Tropfen reine concentrirte Schwefelsäure und mischt durch Umschütteln. Hierbei findet entweder keine, oder eine kaum bemerkbare, oder eine starke, oder eine sehr heftige Erhitzung statt, welche sich in einzelnen Fällen bis zur Dampfentwicklung steigert. Die Mischung ist entweder klar oder trübe. Nach dem völligen Erkalten der Mischung fügt man 8 bis 10 cem Alkohol von 90 Proc. hinzu und schüttelt kräftig um. Die Mischung zeigt nun eine verschiedene Farbe, ist klar oder trübe, und was sich aus der Mischung nach Verlauf eines Tages abgesetzt hat, ist verschieden gefärbt und in kochendem Weingeist löslich oder unlöslich.

a) Die Mischung von Schwefelsäure, Weingeist und Del ist klar und durchsichtig bei:

Bittermandel-, Fenchel-, Thier-, Nelken-, Rosen-, Senf-, Bernsteinöl, Petroleum, Nitrobenzol.

b) Nur die weingeistige Schicht über der Mischung von Schwefelsäure und Del ist klar:

Anis- und Sternanisöl.

c) Die Mischung von Del, Schwefelsäure und Weingeist ist unbedeutend trübe oder fast klar:

Nelken-, Pfefferminz-, Baldrianöl.

d) Die Mischung ist mehr oder weniger trübe, oder milchig trübe: bei den meisten im Handel vorkommenden Oelen.

e) Eine Erhitzung beim Mischen des Oeles mit Schwefelsäure findet nicht statt:

Petroleum, Benzin.

f) Nur unbedeutende Erhitzung auf Zusatz von Schwefelsäure tritt ein:

Bernstein-, Pfefferminz-, Senföl.

Die Probe eignet sich besonders zur Nachweisung von Sassafras- und Eucalyptusöl. Ersteres zeigt folgendes Verhalten:

Bei Zusatz der Schwefelsäure tritt starke Erhitzung, jedoch ohne Dampfentwicklung ein, die Mischung ist schwarzroth, wird auf Zusatz von Alkohol dunkel kirschroth, bei starker Verdünnung mit Weingeist klar und dunkelroth. Pfefferminz- und Krauseminzöl, welches häufig mit Sassafrasöl verfälscht wird, verhält sich ganz anders. Copaivaöl erhitzt sich unter Dampfentwicklung mit Schwefelsäure sehr stark, die Mischung ist dunkelgelb-

1) Chem. Gej. Ber. 3, 769.

roth, trübe, nach Weingeistzusatz trübe und gesättigt lilla-roth, nach dem Aufstoßen trübe, dunkler, aber mehr himbeerroth. Eucalyptusöl verhält sich dem Copaiuöl ähnlich, nur ist die weingeistige Mischung weißlich, pfirsichblüthenfarbig oder rosagrau.

Classification der ätherischen Oele. Man hat verschiedentlich versucht, die ätherischen Oele zu classificiren, ohne jedoch mehr als eine im Ganzen wenig bezeichnende Gruppeneintheilung zu erreichen, die sich auf die Elementarzusammensetzung gründet. So hat man sämtliche Terpene, sämtliche sauerstoffhaltige und sämtliche schwefelhaltige Oele in drei Classen gebracht, damit aber nur in vielen Fällen die heterogensten in gar keiner Beziehung zu einander stehenden Dinge zusammengeworfen. Da die ätherischen Oele, soweit sie genau erforscht sind, den verschiedensten Gliedern des chemischen Systemes angehören, (die sauerstoffhaltigen sind z. B. Aldehyde, Alkohole, Säuren, Ketone), da die meisten sogar Gemenge verschiedener Körper sind, so ist es unzuverlässig da, wo es sich darum handelt, sie gemeinschaftlich zu beschreiben, zweckmäßiger, von jeder Classification abzusehen. Wir werden sie in Folgendem in alphabetischer Reihe auführen.

Die in den verschiedensten Oelen vorkommenden Terpene sind sämtlich Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ oder Polymere derselben $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ u. s. w. Da diese Terpene in ihren Eigenschaften, Geruch, spezifischem Gewicht, Siedepunkt gewisse Abweichungen zeigen, so hat man fast so viele einzelne Terpene, wie es ätherische Oele giebt, unterschieden und dieselben mit von ihrem Ursprunge hergeleiteten Namen belegt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die beobachteten Abweichungen in sehr vielen Fällen auf Zufälligkeiten, auf Beimengungen fremder Substanzen, die mit den Terpenen gemeinsam vorkommen, zurückzuführen sind und daß bei genauerer Untersuchung die Zahl der Terpene, welche Anspruch darauf machen können, als reine chemische Verbindungen betrachtet zu werden, sehr bedeutend zusammenschmelzen wird. Durch Arbeiten von Wallach¹⁾ ist bereits die Identität mehrerer, bis dahin für verschieden gehaltener Terpene erwiesen, für viele andere sind gemeinsame Eigenschaften erkannt worden. Hienach gruppirt Wallach die Terpene folgendermaßen:

A) Hemiterpene oder Pentene C_5H_8 .

Zu diesen gehören das Isopren und das Valerylen, welche durch Polymerisation in vermuthlich identische Terpene $C_{10}H_{16}$ übergeführt werden können.

B) Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$.

Diese zerfallen in mehrere chemisch verschiedene Gruppen, welche ihrerseits wiederum verschiedene Glieder zählen, die sich namentlich durch ihr optisches Verhalten von einander unterscheiden.

1. Pinengruppe. Die hierher gehörenden Terpene siedeten um 160° , geben flüssige Bromadditionsproducte, bei 129° schmelzende Nitrosoderivate und vereinigen sich mit einem Molekül Chlornasserstoff zu gesättigten Verbindungen. Durch Hitze und Einwirkung

von Säuren werden sie in Glieder der anderen Gruppen verwandelt. Hierher gehört: Terebenten, Australen u. s. f.

2. Camphengruppe. Feste Terpene, welche gegen $50^\circ C.$ schmelzen und unter 160° siedeten.

3. Limonengruppe. Der Siedepunkt liegt zwischen 175 und 177° . Das Terpene hat ausgesprochenen Citronengeruch, giebt ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat, verbindet sich mit Brom zu einem bei 104 bis 105° schmelzenden, rhombisch-hemiedrisch krystallisirenden Tetrabromid und mit Salzsäure in ätherischer Lösung zu einem bei 50° schmelzenden Dichlorhydrat des Dipentens. Bei hoher Temperatur geht es in Dipenten über. Hierher gehört: Hesperiden, Citren, Carven u. a.

4. Dipentengruppe. Siedepunkt 180 bis 182° . Geruch dem Limonen ähnlich. Verbindet sich mit Brom zu einem rhombisch-krystallisirenden, bei 125 bis 126° schmelzenden Tetrabromid und, ohne dabei in eine andere Modification überzugehen, mit zwei Molekülen Chlornasserstoff zu einem bei 49 bis 50° schmelzenden Dichlorhydrat. Bei hoher Temperatur findet Polymerisation statt, ohne vorherige Bildung einer anderen Modification. Hierher gehört: Diisopren, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Isotereben u. a.

C) Polyterpene, $(C_5H_8)_x$.

Diese kommen theils fertig gebildet in der Natur vor, theils entstehen sie durch Polymerisation der Hemiterpene und Terpene. Ihre chemische Natur ist noch wenig erforscht. Man kann unterscheiden:

1. Sesquiterpene oder Tripentene, $C_{15}H_{24}$.

Der Siedepunkt liegt bei 250 bis 260° . Hierher gehört: Cedren, Cubeben u. a.

2. Diterpene oder Tetrapentene $C_{20}H_{32}$.

Der Siedepunkt liegt über 300° . Hierher gehört das Colophen.

3. Polyterpene, $(C_{10}H_{16})_x$. Kautschuk.

Ajowanöl, wird durch Dampfdestillation aus den Früchten von *Ptychotis Ajowan D. C.*, einer ostindischen Umbellifere, gewonnen. Es enthält dieselben Bestandtheile wie das Thymianöl, unterscheidet sich von diesem jedoch durch einen viel höheren Gehalt an Thymol und ist wegen dieses letzteren Rohmaterial zur technischen Darstellung des Thymols. Die Ausbeute an Oel beträgt 2 bis 3 Proc. Das Oel enthält 15 bis 20 Proc. Thymol, 30 bis 40 Proc. Thymen und 30 bis 40 Proc. Thymol und geringe Mengen eines flüssigen Phenoles, wahrscheinlich Carvacrol.

Thymen, $C_{10}H_{16}$, gehört zu der großen Gruppe der Terpene, es siedet bei 160 bis 165° , spec. Gew. 0,868 (Lallemand¹⁾).

Thymol, $C_{10}H_{14}$, ist ein dem Benzol homologer Körper, es ist Propyltoluol oder Propylmethylbenzol $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$.

Das Thymol ist von Dumas und Peligot 1839 als Zerlegungsproduct des Camphers, bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf denselben, beobachtet, später ist es in verschiedenen ätherischen Oelen, im Steinkohlentheer, im Harzöl und in vielen anderen aufgefunden

¹⁾ Ann. Chem. 225, 318; 227, 277.

¹⁾ Ann. Chem. 102, 119.

worden¹⁾. Es ist eine bei 175° C. siedende Flüssigkeit von 0,827 spec. Gew.

Thymol, $C_{10}H_{13}(OH)$, oder Drychmol oder Propylkresol oder Methylpropylphenol $C_6H_5(OH)(CH_3)(C_3H_7)$. Der technisch wichtigste Bestandtheil des Njowanöls wird erhalten, indem man das Del mit Natronlauge schüttelt, wobei das Thymol, wie alle Phenole, sich mit Natron verbindet und als Thymolnatrium in wässrige Lösung geht, die von dem ungelöst bleibenden Cymol und Thymen getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wird. Das abgeschiedene flüssige Rohthymol wird mit Wasserdampf destillirt und in verdünntem Weingeist gelöst, woraus es beim Abkühlen der gesättigten Lösung krystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man das Thymol in großen, farblosen, schön glänzenden, rhombischen Tafeln. Es schmilzt bei 51 bis 52° C., in engen Röhren zeigt es in hohem Grade die Erscheinung der Unterschmelzung, und läßt sich darin bis zu 0° abkühlen, ohne rasch zu erstarren (Pettersson²⁾), siedet bei 230°. In Wasser ist es schwer löslich, ertheilt aber dem Wasser den den Phenolen eigenthümlichen brennenden Geschmack, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen, Benzol. Das Thymolnatrium, $C_{10}H_{13}(ONa)$, verhält sich auch insofern dem Phenolnatrium gleich, als es in Lösung von Kohlensäure zerfällt, beim Erhitzen mit Kohlenäure aber die der Salicylsäure entsprechende Karbolsäure, die Thymotinsäure, $C_6H_2(OH)(CH_3)(C_3H_7)(COOH)$, liefert (Kolbe und Lautemann³⁾). Durch gelindes Erwärmen von 60 Th. Thymol mit 40 Th. concentrirter Schwefelsäure entsteht Thymolsulfonsäure, $C_{10}H_{13}.SO_2OH$, und diese geht beim Erhitzen mit Drydationsmitteln, Braunstein und Schwefelsäure in Thymochinon, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O_2$, über (Fallemand⁴⁾), Carstanjen⁵⁾. Läßt man auf letzteres reducirende Mittel, schweflige Säure, wirken, so verwandelt es sich in Hydrothymochinon, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2$ (Carstanjen). Der Methyläther des Hydrothymochinons, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OCH_3)_2$, ist ein Bestandtheil des Arnicaöles (s. d.) (Sigel⁶⁾). Durch Phosphorsäureanhydrid wird das Thymol in Propylen, C_3H_6 , und Metakresol, $C_6H_4(CH_3)(OH)$, gespalten.

Das Thymol ist ein höchst wichtiges Antisepticum und findet vielfach Verwendung in der Medicin und Chirurgie. Es eignet sich dazu um so viel mehr besser, da es wenigstens ebenso kräftig wirkt, wie das Phenol, aber weit weniger giftige Eigenschaften hat. Man verwendet es in Lösungen von 1:1000 als Syrup, zu Waschungen, zum Tränken von Verbandstoffen, als Sargelwasser, als Mundwasser u. s. w.

Dem Njowanöl fast gleich ist das Monardaöl, ihm ähnlich das Thymianöl (s. d.).

Alantöl, durch Dampfdestillation aus der Alantwurzel (*Inula Helenium*) dargestellt, bildet eine gelb-

liche feste Masse, welche früher als Alantcampher oder Helenin bezeichnet worden ist. Nach neueren Untersuchungen von Kallen¹⁾ ist das Helenin aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge eines flüssigen und eines krystallisirenden Bestandtheiles. Beide lassen sich durch Pressen zwischen Fließpapier von einander trennen. Untervirkt man das Papier, welches den flüssigen Antheil aufgesaugt hat, mit Wasser der Destillation, so erhält man ein gelblich gefärbtes Del von aromatischem Geschmack und pfefferminzähnlichem Geruch, welches gegen 200° siedet. Dieser Antheil ist als Alantol, $C_{10}H_{16}O$, bezeichnet. Wird die abgepreßte Masse wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt, so bildet sie farblose Nadeln, welche bei 66° schmelzen, bei 275° sieden und bei gelindem Erwärmen sublimiren, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind; sie sind Alantsäureanhydrid, $C_{15}H_{20}O_2$. Durch Lösen in Alkali und Zerlegen des Alkalisalzes erhält man die Alantsäure, $C_{15}H_{22}O_3$.

Beim Vermischen des alkoholischen Extractes der Wurzel mit Wasser erhält man eine krystallisirende Substanz, welche bei 72° schmilzt, sich aber durch wiederholtes Umkrystallisiren in zwei Bestandtheile zerlegen läßt. Von diesen ist der eine Helenin, C_6H_8O , und bildet große, lange, farblose Nadeln, die constant bei 109 bis 110° C. schmelzen, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, nicht unzersetzt flüchtig. Der andere Bestandtheil ist identisch mit dem Alantol.

Andropogonöle, ostindische Grassöle. Man unterscheidet vier Sorten von Grassölen, welche von Ceylon, Singapore, Bombay und anderen ostindischen Häfen in großen Mengen in den Handel gebracht werden.

1. Citronellaöl, Citrongrassöl, indisches Melissenöl von *Andropogon Nardus L.*, wird auf Ceylon, woselbst man die Pflanze, ein 1,5 bis 2 m hohes Gras, cultivirt, in großem Maßstabe destillirt. Auch Singapore liefert erhebliche Mengen des angenehm melissenartig riechenden Oeles.

2. Lemongrassöl, indisches Berbenöl von *Andropogon citratus*, eines ebenfalls auf Ceylon und in der Umgegend von Singapore massenhaft angepflanzten Grasses. Es riecht citronenartig.

3. Gingergrassöl, indisches Palmarosaöl, indisches Geraniumöl, wird aus *Andropogon Schoenanthus L.* hauptsächlich in der Präsidentschaft Bombay gewonnen, es riecht angenehm rosenartig.

4. Betiveröl, Zwarancufawurzelöl, wird aus dem sogenannten Cuscus, den Wurzeln des in Ostindien einheimischen *Andropogon muricatus*, in Deutschland und England destillirt. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Das Del ist dicklich, von grüner Farbe.

Alle diese Oele finden Verwendung in der Parfümerie. Ueber ihre Bestandtheile ist wenig bekannt. Das Geraniumöl besteht nach D. Jacobsen²⁾, abgesehen von Verfälschungen mit Weingeist und fetten

¹⁾ Vergl. Kolbe, Ann. Chem. 210, 1.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 162.

³⁾ Ann. Chem. 115, 205.

⁴⁾ Ann. Chem. 101, 119; 102, 119.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 3, 50.

⁶⁾ Ann. Chem. 170, 360.

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 6, 1506; 9, 154.

²⁾ Ann. Chem. 151, 232.

Delen, fast gänzlich aus Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, einem dem Borneol (s. Campher) isomeren Körper. Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Rosengeruch, mit Alkohol und Aether mischbar, unlöslich in Wasser, siedet bei 232 bis 233°, spec. Gew. 0,8851 bei 15° C., erstarrt nicht bei — 15° C., optisch inactiv.

Angelicaöl. Angelica Archangelica enthält sowohl in den Früchten, wie in der Wurzel ein ätherisches Del, welches durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Im wässrigen Theile des Destillates finden sich Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, und Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$. Der Hauptbestandtheil beider Oele ist ein Terpen, $C_{10}H_{16}$. In dem Oele der Früchte hat R. Müller¹⁾ außerdem die isomere Valeriansäure, Methyläthylessigsäure, $CH(CH_3)(C_2H_5)COOH$, welche sich von den übrigen Valeriansäuren durch den Mangel an Krystallisationsfähigkeit ihres Baryumsalzes unterscheidet, und außerdem eine neue, zur Milchsäurereihe gehörende Dymyristinsäure, $C_{14}H_{28}O_3$, oder $C_{12}H_{25}(CHOH)(COOH)$, nachgewiesen.

Das Angelicaöl, namentlich das aus der Wurzel gewonnene, ist wichtiger Bestandtheil einiger feiner Liqueure.

Anisöl. Die Anispflanze, *Pimpinella anisum*, enthält in allen ihren Theilen, vorzugsweise aber im Samen, ätherisches Del, wovon die Samen bei der Dampfdestillation 2½ bis 3 Proc. liefern. Die Pflanze, eine im Orient einheimische Umbellifere, wird in verschiedenen Theilen Europas cultivirt, so in Deutschland (Thüringen), Oesterreich (Mähren), Italien (Puglia, Bologna), Spanien (Alicante), im südlichen Frankreich und namentlich im südlichen Rußland (Charkow, Saratow), auch Chili lieferte in den letzten Jahren nicht unbedeutliche Mengen dieser Droge.

Die Gewinnung des Oeles findet im größten Maßstabe in Deutschland, besonders in Leipzig, statt. Dort verarbeitete eine Fabrik, die von Schimmel u. Co., 700 000 kg russischen Samen der Ernte von 1884. In dieser Fabrik wird der Samen in den großen eisernen Apparaten (S. 61), welche 2500 kg fassen können, im Dampfströme destillirt, wozu 10 Stunden erforderlich sind. Der vom ätherischen Oele befreite Samen wird getrocknet und findet als Futtermittel einträglich Verwendung.

Das farblose oder hellgelb gefärbte Del ist bei Sommerwärme flüchtig, bei etwas niedriger Temperatur erstarrt es mehr oder weniger vollkommen, je nach der Menge des darin enthaltenen Stearoptens. Gutes Del muß schon bei 14 bis 16° fest werden, es hat 0,980 bis 0,995 spec. Gew.; das specifische Gewicht ist jedoch variabel mit dem Stearoptengehalt, je höher der letztere, je schwerer das Del. Gutes Anisöl enthält 5 bis 10 Proc. Terpen und 90 bis 95 Proc. eines Stearoptens, Anethol, welches den Werth des Oeles bedingt.

Das Anethol, $C_{10}H_{12}O$, oder Methyläther des Methylphenols, $C_6H_4(C_2H_5)(OCH_3)$ (Ladenburg²⁾, wird rein

erhalten, indem man den festen Antheil des Anisöles durch Pressen zwischen aufsaugendem Material soweit wie möglich von anhängendem Terpen befreit und wiederholt aus Weingeist krystallisiren läßt. Es bildet farblose Krystalle, welche bei 20° schmelzen, bei 231° fieden, spec. Gew. 1,014 bei 12° C., von angenehmem Geruch und intensiv süßem Geschmack, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und sonstigen Lösungsmitteln ätherischer Oele. Wird Anethol anhaltend mit Kalihydrat auf einer Temperatur von 200 bis 230° erhalten, so giebt es Methylalkohol ab und es entsteht, neben anderen Producten, Allylphenol oder Anol, $C_6H_4(C_2H_5)(OH)$, welches aus der kalten wässrigen Lösung durch verdünnte Säure abgeschieden wird (Ladenburg¹⁾).

Durch Oxydationsmittel, Salpetersäure, dichromsaures Kalium und Schwefelsäure wird das Wasserstoff vertretende Methyl des Anethols zerstört und es entsteht zuerst Anisaldehyd, $C_8H_8O_2$, oder der Aldehyd der Methyl-Paraoxybenzoesäure, $C_6H_4(OCH_3)(HCO)$. Bei weiterer Einwirkung der Oxydationsmittel geht der Aldehyd unter Aufnahme von Sauerstoff in Anisäure, $C_8H_8O_3$, oder Methyl-Paraoxybenzoesäure, $C_6H_4(OCH_3)(COOH)$, über.

Anethol kommt außer im Anisöle auch im Sternanisöle, Fenchelöle, Esdragonöle vor.

Anisöl findet Verwendung in der Heilkunde, zur Anfertigung von Liqueuren, außerdem in großen Mengen im südlichen Europa zur Bereitung des Sorbets oder gewürzter Eiswasser.

Dem gewöhnlichen Anisöle sehr ähnlich ist das Sternanisöl von *Illicium anisatum*. Dies ist jedoch weit ärmer an Anethol und erstarrt in Folge dessen erst bei Temperaturen von 5 bis 10°, außerdem ist der Geruch des im Sternanisöle enthaltenen Terpens ein anderer als der des Terpens des Anisöles. Durch den Geruch sind Beimischungen von Sternanisöl in Anisöl mit Leichtigkeit zu erkennen. Die zu dieser Nachweisung empfohlenen sonstigen chemischen Prüfungsmethoden sind durchaus unzuverlässig.

Anthemisöl, römisch Kamillenöl, s. Kamillenöl.

Apiol oder Petersiliencampher, s. Petersilienöl.

Arnicaöl. Die Arnica blumen, *Arnica montana* L., liefern bei der Destillation geringe Mengen eines ätherischen Oeles, welches noch nicht chemisch untersucht ist. Es ist gelbgrün, riecht eigenthümlich und ist durch seine geringe Löslichkeit in Weingeist charakterisirt. Es bedarf zur Lösung 100 Th. Spiritus oder 16 bis 20 Th. absoluten Alkohol. Die Arnicawurzeln liefern dagegen 1 Proc. eines leicht in Alkohol löslichen Oeles. Dies ist gelb mit einem Stich ins Grünliche, sein spec. Gew. ist 0,9975 bei 16°, bei 0° 1,0087, es besteht nach Sigel²⁾ zum größeren Theile aus dem Dimethyläther des Thymohydrochinons (vergl. Kfowanol), enthält außerdem Hobutter-säure-Phloroläther und wahrscheinlich geringe Mengen Methyläther eines Phlorols.

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 14, 2476.

²⁾ Ann. Chem. 141, 260.

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 8, 87.

²⁾ Ann. Chem. 170, 345.

Asarumöl. Das Del der Haselwurz, *Asarum europaeum*, besteht aus einem flüssigen und einem festen Antheile. Der letztere, als *Asaron* oder *Asarin* bezeichnet, krystallisirt in perlglänzenden, vierseitigen Tafeln, ist farb- und geruchlos, wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich. Derselbe ist ganz ungenügend erforscht. Nach Gräber¹⁾ schmilzt er bei 70°, nach Blanchet und Sell²⁾ bei 40°, nach Legteren ist seine Zusammensetzung $C_{16}H_{11}O_4$, nach Schmidt³⁾ $C_{20}H_{26}O_5$.

Ein anderes *Asarumöl*, von *Asarum canadense* oder *Canadian snake-root*, welches in Amerika arzneiliche Verwendung findet, ist von dem europäischen *Asarumöl* sehr verschieden. Es enthält nach Power⁴⁾ geringe Mengen eines Terpens, $C_{10}H_{16}$, einen phenolartigen Körper, $C_{10}H_{18}O$, das *Asarol*, und dessen Essigsäureäther und wahrscheinlich auch dessen Valeriansäureäther.

Asafoetidaöl. Das Gummiharz, *Asa foetida*, liefert je nach Alter und Qualität bei der Dampfdestillation 3 bis 10 Proc. eines weingelben, außerordentlich durchdringend und unangenehm riechenden schwefelhaltigen, ätherischen Oeles. Es siedet zwischen 135 und 140°, entwickelt dabei jedoch Schwefelwasserstoff. Nach Glaube⁵⁾ soll es ein Gemenge zweier Schwefelverbindungen, $C_6H_{11}S$ und $(C_6H_{11})_2S$, sein, wahrscheinlich ist jedoch sein Hauptbestandtheil Schwefelallyl, $(C_3H_5)_2S$, wovon auch die Eigenschaft des Oeles, mit verschiedenen Metallsalzen Verbindungen einzugehen, im Einklang steht.

Aurantienöle. Die Aurantien, namentlich die Gattung *Citrus*, liefern eine ganze Reihe von ätherischen Oelen, welche sämmtlich durch großen Wohlgeruch ausgezeichnet sind und deshalb vielfache Verwendung in allen Zweigen der Parfümerie finden. Ferner dienen dieselben zum Aromatisiren von Genussmitteln, z. B. von Limonaden, Liqueuren, Cremes, Bonbons, Confitüren. Sie gehören wegen ihrer mannigfachen Verwendung zu den wichtigsten ätherischen Oelen und kommen in sehr großen Mengen in den Handel. Ihre Darstellung erfolgt im ausgebreitetsten Maße im südlichen Italien und Sicilien, woselbst Tausende von Arbeitern ihren Lebensunterhalt dadurch erwerben.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Citrusöle, die Art und Weise ihrer Gewinnung sind so übereinstimmend, daß es angemessen erscheint, sie gemeinsam zu behandeln.

Die hier in Betracht kommenden Aurantiaceen, der Citronenbaum, *Citrus Limonum Risso*, der Orangenbaum, *Citrus vulgaris*, in Varietäten als süße Orange oder Apfelsine, *Citrus Aurantium Risso*, bittere Orange oder Pommeranze, *Citrus Bigaradia Duham.*, Bergamotte, *Citrus Bergamia Risso*, finden sich im ganzen südlichen Europa verbreitet. Zur Gewinnung der ätherischen Oele, der soge-

nannten Essenzen, werden dieselben im größten Maßstabe auf Sicilien und in Calabrien, ferner in der Gegend von Nizza und zum Theil auch in Spanien und Portugal angepflanzt.

Die ätherischen Oele sind in Oeldrüsen, die sich theils in den Fruchtschalen, theils in den Blüthen, theils in den Blättern finden, aufgespeichert. Aus den Fruchtschalen wird das Citronenöl, Bergamottöl und Pommeranzenöl, aus den Blüthen das Orangenblüthenöl, aus Blättern und unreifen Früchten das Petitgrainöl gewonnen.

Die Fruchtschalenoile verlieren beim Erwärmen einen Theil ihres Wohlgeruches, es werden daher die feinsten Qualitäten nicht durch Destillation, sondern auf mechanischem Wege gewonnen. Dabei sind folgende Darstellungsweisen im Gebrauch:

Auf Sicilien schneidet man die Fruchtschalen in zwei bis drei Längsstreifen vom Fleisch ab, drückt diese Streifen durch Convergenzspannung mit der Hand so, daß die Oelzellen zerplatzen und ihren Inhalt ausspritzen lassen. Das Del wird in einem, mit der anderen Hand gehaltenen Schwamme aufgefangen. Hat der Schwamm sich vollgeseugen, so preßt der Arbeiter ihn kräftig und läßt die Flüssigkeit in ein idenes Gefäß fließen, in welchem das Del von dem gleichzeitig ausgedrückten wässerigen Saft sich scheidet. Diese primitive Art der Fabrication liefert die im Handel am höchsten geschätzten Oele, sie werden als handgepreßte Oele oder *Essences préparées* die *Éponge* bezeichnet. Zur Gewinnung von einem Kilogramm Del sind 1000 bis 1500 Früchte erforderlich.

Eine Vorrichtung, die namentlich in der Umgegend von Nizza im Gebrauch ist, führt den Namen *écuelle à piquer*, die mittelst derselben gewonnenen, ebenfalls hochfeinen Oele führen die Marke *Essences à l'écuelle* oder *au zeete*. Der Apparat besteht aus einer messinggenen Schüssel, deren durchbrochener Zwischenboden mit starken, etwa Centimeter langen Nadeln dicht besetzt ist. Der Arbeiter drückt die Frucht unter beständigem Umdrehen kräftig gegen die Nadeln, wodurch die Oelzellen angestoßen werden. Das ausfließende Del sammelt sich, mit etwas wässriger Flüssigkeit gemischt, unter dem Zwischenboden und wird von Zeit zu Zeit durch eine hier angebrachte Oeffnung in die Klärgefäße entleert.

In Reggio, wo namentlich viel Bergamottöl fabricirt wird, verwendet man blecherne, schüsselförmige Apparate, die inwendig mit scharfen Rippen besetzt sind. In diese Schüsseln kommen sechs bis acht Früchte. Ein innen ebenfalls gerippter, beweglicher Deckel verschließt die Schüssel, indem er so weit vom Boden entfernt ist, daß gerade Raum für die Früchte verbleibt. Wird der Deckel durch Maschinenkraft oder Menschenhand in rasche Rotation versetzt, so werden die Fruchtschalen zerrissen, das Del sammt dem Saft fließt durch den Siebboden der Schüssel in ein cylindrisches Gefäß, welches den unteren Theil der Vorrichtung umgiebt und klärt sich in demselben.

In den größeren Fabriken destillirt man die bei den verschiedenen mechanischen Verfahren verbleibenden Rückstände und gewinnt dadurch noch bedeutende Mengen

1) *Dissertatio inauguralis* Götting. 1830.

2) *Ann. Chem.* 6, 296.

3) *Ann. Chem.* 53, 156.

4) *Inaugural-Dissertation*, Straßburg 1880.

5) *Ann. Chem.* 71, 23.

ätherischen Oeles, welches jedoch bei weitem nicht das feine Aroma der auf kaltem Wege gewonnenen Essenzen hat. Die destillirten Oele finden die ausgedehnteste Verwendung zum Verschneiden der besseren Sorten, wodurch das Geschäft in den Essenzen außerordentlich demoralisirt worden ist, da es nur einem sehr erfahrenen Kenner möglich ist, eine solche Beimengung mittelst des Geruchsinnes zu erkennen. Chemische und physikalische Untersuchungsverfahren lassen dabei vollständig im Stich.

Der Haupthandelsplatz für die Fruchtschalenoile ist Messina. Die durchschnittliche jährliche Ausfuhr dieses Hafens beträgt 240 000 kg und zwar

150 000 kg	Citronenöl,
40 000 "	Bergamottöl,
30 000 "	Pommeranzenöl.

Im Jahre 1881 soll die Ausfuhr sogar auf 335 000 kg, im Werthe von 10 Millionen Lire, gestiegen sein. Die Messinaer Originalpackung der Oele besteht in großen, kupfernen Flaschen, welche 50 kg fassen.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Oele ist wenig zu sagen. Den Hauptbestandtheil bilden bei allen Terpene, $C_{10}H_{16}$, daneben finden sich geringe Mengen von sauerstoffhaltigen Körpern, welche noch nicht näher untersucht sind, und ein krystallinischer Körper, das Bergapten, $C_9H_6O_3$, welcher sich beim Stehen der Oele als schlammiger Bodensatz absetzt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Im Citronenöl sollen angeblich zwei verschiedene Terpene, welche als Citren oder Citronyl und Citrilen oder Citryl bezeichnet sind, enthalten sein, in dem Oel der bitteren Orangen wird wieder ein anderes Terpen, das Hesperiden, angenommen. Letzteres siedet constant bei 175 bis 176° C., giebt beim Bromiren ein bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, verbindet sich in ätherischer Lösung mit trockener Salzsäure zu krystallinirtem, bei 49 bis 50° schmelzendem Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}2HCl$; wird durch Erhitzen auf 250 bis 270°, unter gleichzeitiger Bildung von Polyterpenen, $(C_{10}H_{16})_n$, in ein Product verwandelt, welches beim Behandeln mit Brom ein bei 124 bis 125° schmelzendes Tetrabromid liefert, also mit dem Cajuputen (s. Cajuputöl) und Cinen (s. Wurmamennöl) identisch ist (Wallach¹⁾).

Das Citronenöl zeigt eine schön gelbe Farbe, das Bergamottöl ist von gelöstem Chlorophyll grün gefärbt, das Pommeranzenöl bräunlich. Beim Rectificiren erhält man farblose Oele, die aber nur geringe Haltbarkeit besitzen und meist schon nach wenig Wochen unangenehm terpeninähnlich riechen, „ranzig werden“, wie der Kunstausdruck lautet.

Ueberhaupt sind diese Oele, mit Ausnahme des Bergamottöles, welches ein zweijähriges Lagern gut verträgt, sehr dem Verderben ausgesetzt und besitzen ihr feines Aroma nur wenige Monate nach der Gewinnung, nach Jahresfrist sind sie als unbrauchbar zu bezeichnen. Verfälschungen mit destillirten Oelen der Aurantiaceen, sowie mit Terpentinöl, sind ausschließlich durch Geruch und Geschmack zu entdecken.

Den vorigen Oelen sehr ähnlich sind: das Mandarinenöl aus den Fruchtschalen von Citrus Bigaradia sinensis und das Limettöl von Citrus Limetta, ersteres kommt von Reggio, letzteres von Montserrat, beide jedoch nur in unbedeutenden Mengen.

Orangenblüthenöl, Neroliöl, Pommeranzenblüthenöl. Die Blüthen sämmtlicher Citrusarten liefern bei der Destillation mit Wasser ein außerordentlich wohlriechendes Oel, wenn auch in sehr geringer Menge. Im Handel unterscheidet man zwei Sorten, Essence de Néroli Bigarade, die am meisten geschätzte, aus den Blüthen der bitteren Pommeranze, und Essence de Néroli Portugal oder Portugallöl aus denen der süßen Varietät. Das Oel ist gelblich und zeigt eine eigenthümlich violette Fluorescenz. Es besteht im Wesentlichen aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, und enthält außerdem ein als Aurade bezeichnetes, bei 55° schmelzendes Stearopten. Das bei der Fractionirung gewonnene wässrige Destillat findet als Orangenblüthenwasser Gebrauch und ist als Aquae Florum Aurantii, Aqua Naphae officinell. Fabricationsorte sind Nizza, Grasse, Cannes.

Das Orangenblüthenöl ist wegen seines hohen Preises Verfälschungen sehr ausgesetzt. Man verwendet dazu die Blüthenöle anderer Citrusarten, namentlich des Petitgrainöl. Chemisch nachweisen lassen sich dieselben nicht, einer geübten Nase können sie jedoch nicht entgehen.

Petitgrainöl wird durch Destillation der Blätter und unreifen Früchte der Citrusarten gewonnen, riecht angenehm, dem Orangenblüthenöl ähnlich. Es ist ein Terpen, $C_{10}H_{16}$. Es kommt von verschiedenen Orten Italiens und Südfrankreichs in den Handel, neuerdings hat man auch in Assuncion in Paraguay die Fabrication begonnen und es sind schon erhebliche Mengen von dort auf den Markt gebracht. Es wird in der Parfümerie und namentlich zur Herstellung von Eau de Cologne verwandt.

Baldrianöl, Valerianöl. Bei der Destillation der frisch getrockneten und fein geschnittenen Wurzel von Valeriana officinalis L. erhält man 1 bis 2 Proc. eines im frischen Zustande grünlichen, allmählig bräunlich werdenden, sauer reagirenden Oeles von 0,940 bis 0,960 spec. Gew. neben einem wässrigen Destillate, welches viel freie Valeriansäure enthält und zur Gewinnung derselben verwerthet werden kann.

Das Baldrianöl ist ein Gemenge einer Reihe von verschiedenen Körpern, von denen bestimmt unterschieden sind: Valeriansäure, ein dem Borneol isomerer Campher und ein Terpen Valeren.

Die Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$, ist theils im wässrigen Destillat, theils dem Oel beigemischt enthalten, sie läßt sich durch Neutralisation des Destillats und Schütteln des Oeles mit verdünntem kohlen-saurem Natrium, Verdampfen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes und Destillation mit Schwefelsäure darstellen. So bildet sie eine ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, 0,9309 bei 17,5° spec. Gew., siedet bei 175°. Künstlich ist sie darstellbar durch Oxydation des Gährungs-Amylalkohols (s. S. 45). Zwischen der durch

¹⁾ Ann. Chem. 227, 289.

Destillation aus der Wurzel gewonnenen und der künstlich aus Gährungsamylalkohol dargestellten Säure besteht keine Verschiedenheit. Beide sind jedoch nicht normale Valeriansäure oder Butylcarbonensäure, C_4H_9COOH , sondern Isovaleriansäure, $[CH(CH_3)_2](CH_2)COOH$.

Gerhardt¹⁾ fand ferner einen krystallisirenden Körper, der sich aus dem Oele, nachdem alles unter 200° Uebergehende abdestillirt ist, beim Abkühlen in Eis abscheidet. Derselbe wurde Valerol genannt. Später ist jedoch gezeigt worden, daß das Valerol keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemenge sei. Dagegen ist von Bruylants²⁾ in dem über 200° siedenden Antheile des Oeles das Vorkommen eines dem Borneol (s. Campher) isomeren Alkohols, $C_{10}H_{18}O$, nachgewiesen worden.

Valeren oder Borneen, $C_{10}H_{16}$. Der unter 200° destillirende Theil des Oeles enthält die Valeriansäure und das Valeren. Zur Abscheidung des Valerens destillirt man über trockenes Kalihydrat, wobei die freie Säure in valeriansaures Kalium verwandelt und andere Bestandtheile zerlegt werden. Das Uebergehende wird wiederholt rectificirt, wobei man die letzten Theile beseitigt. Das Valeren bildet ein farbloses, bei 160° siedendes Del von dem Terpentindöl ähnlichem, aber angenehmerem Geruch. Außer den genannten Stoffen enthält das Baldriandöl nach Bruylants noch Ameisensäure-, Essigsäure- und Valeriansäure-Borneoläther und außerdem Borneoläther.

Das Baldriandöl verhält sich gegen Jod indifferent. Bei Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure zeigt es charakteristische Färbungen. Man löst nach Flüssiger einen Tropfen des Oeles in 10 bis 15 Tropfen Schwefelkohlenstoff, giebt einen Tropfen Salpetersäure 1,200 spec. Gew. hinzu und schüttelt. Der Säuretropfen färbt sich roth, die Dellsölung wird nach kurzer Zeit grünlich. Fügt man dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so geht beim Umschütteln die Farbe der Dellsölung in Roth, Violet und dann in Blau über. Eine schön blaue Färbung entsteht sofort, wenn die Dellsölung zuerst mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure und nach dem Schütteln mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt wird.

Basilicumöl, wird durch Destillation des im südlichen Frankreich cultivirten *Ocimum basilicum* L. gewonnen. Das Del erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen Masse, die aus einem krystallisirten Körper, $C_{10}H_{22}O_2$ (Dumas u. Péligot), und geringen Mengen eines flüssigen Phenols besteht.

Bayöl, wird aus den Blättern von *Myrica acris*, einer westindischen Myrtacee, gewonnen. Das wohlriechende Del ist dünnflüssig, gelbbraunlich, leichter als Wasser und besteht aus einem Terpen und 30 bis 40 Proc. Eugenol (s. Nelkenöl). Das Bayöl dient zur Herstellung des sogenannten Bay-Rums, welcher in Nordamerika vielfach als Einreibung bei Kopf- und Zahnschmerzen, zum Besprengen von Krankeuzimmern u. s. w. gebraucht wird.

¹⁾ Ann. Chem. Phys. [3], 7, 275.

²⁾ Chem. Ges. Ber. 11, 452.

Bergamottöl s. Aurantieenöl.

Bernsteinöl. Man erhält es bei der trockenen Destillation des Bernsteins (s. Harze). Der Bernstein wird entweder in eisernen Kesseln mit aufgesetztem eisernem Helme oder in Glasretorten mit Vorlage bei gelinder Hitze geschmolzen und so lange erhitzt, bis das zuerst eintretende Aufwallen beendet und die Masse in ruhigen Fluß gekommen ist. Im Halse des Destillationsapparates findet man sublimirte Bernsteinsäure, während ein beim Erkalten erstarrendes, schwarzes, glänzendes Harz, Bernstein-Colophonium, zurückbleibt und ein dunkel gefärbtes Del nebst etwas Wasser übergeht. Das dunkle Del wird vom Wasser getrennt und aus in Sandcapellen ruhenden Glasretorten mit angefügter Vorlage ohne jeden Zusatz rectificirt. Bei vorhergehender vollständiger Abscheidung des Wassers und vorsichtig geleiteter Erhitzung geht die Destillation glatt und ruhig von statten, war dem Oele aber noch Wasser beigemischt, oder versucht man, wie es empfohlen ist, unter Zusatz von Wasser zu destilliren, so tritt namentlich wenn man auf freiem Feuer arbeitet, ein so heftiges Stosen ein, daß die Operation nicht zu Ende geführt werden kann und man eine Zertrümmerung des Apparates zu gewärtigen hat. Ebenso ist eine Destillation durch einströmenden Dampf nicht zu empfehlen, da das Bernsteinöl außerordentlich langsam im Wasserdampf abdunstet.

Das Destillat ist fast stets gelb gefärbt. Durch eine zweite Rectification erhält man das Bernsteinöl als sehr bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die an der Luft und dem Lichte sich sehr bald wieder färbt. Man bewahrt aus diesem Grunde das Del in möglichst kleinen, ganz gefüllten Flaschen an einem dunkeln Orte.

Es ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, von denen, neben gasigen Producten, namentlich eine größere Zahl auftritt, wenn die trockene Destillation des Bernsteins länger als bis zum ruhigen Fließen der Masse, bis zur Rothgluth, fortgesetzt wird. Durch fractionirte Destillation lassen sich von 160 bis 260° siedende Producte von 0,84 bis 0,94 spec. Gew. daraus abscheiden.

Es löst sich in 10 bis 15 Th. Alkohol von 90 Proc. Mit Jod verpufft es nicht.

Birkentheeröl oder **Zuftenöl**. Unter diesem Namen wird der flüchtige Antheil des, in Rußland vielfach bei der trockenen Destillation des Birkenholzes gewonnenen, Birkentheers in den Handel gebracht. Es ist wie der Holztheer ein Gemenge der Homologen des Benzols und der von diesen sich ableitenden Phenole und Aether. Es dient vorzugsweise zum Einreiben von Lederwaaren, um diesen den eigenthümlichen Zuften- oder Zuchtengeruch zu ertheilen.

Bittermandelöl oder **Benzaldehyd**, C_7H_6O , oder $C_6H_5 \cdot COH$, wird durch Zersetzung des in den bitteren Mandeln, den Samen von *Amygdalus communis* var. *amara* L. enthaltenen Amygdalin gewonnen, es kommt nicht fertig gebildet vor. Die Mandel wächst theils im südlichen Europa, in Afrika, der Berberei, Palästina,

Syrien wild, theils wird sie der Gewinnung ihrer Samenfrüchte wegen cultivirt; die von der Verberei kommenden bitteren Mandeln gelten als die besten. Außer in den bitteren Mandeln findet sich Amygdalin in einer Reihe von verschiedenen Pflanzen, in den Blättern des Pirschorbeers, in den Kernen und Blättern vom Pirsich, in den Kernen der schwarzen Pirschen und in anderen Prunus- und Amygdalus-Arten, sie liefern sämmtlich nach der Maceration mit Wasser ein Destillat, welches Blausäure und Bittermandelöl enthält.

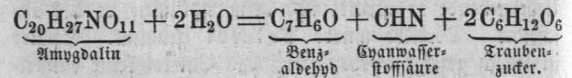
Statt der verhältnißmäßig theuren Mandeln verwendet man im Großbetriebe zur Fabrikation des Bittermandelöles jetzt ausschließlich Pirsichkerne, die von ihrer harten Schale befreit, in großen Mengen von der Levante in den Handel gebracht werden. Sie sind in technischer Beziehung den bitteren Mandeln ganz gleichzusetzen.

Die bitteren Mandeln, sowie die Pirsichkerne, enthalten außer dem für die Delgewinnung allein wichtigen Bestandtheile, dem Amygdalin, noch eine große Menge, 35 bis 40 Proc., fettes Del, welches man vor der weiteren Verarbeitung trennt, um es als Mandelöl zu verwerthen, außerdem hält das fette Del, wenn es nicht abgesehen wurde, das später zu bildende ätherische Del hartnäckig fest und erschwert dadurch die Gewinnung. Die sorgfältig ausgelesenen, und namentlich von allen angefaulten oder schimmeligen gesonderten Kerne werden möglichst ausgetrocknet durch Lagern in einem mäßig warmen Raume, dessen Temperatur 25 bis 30° nicht übersteigt. Sie werden alsdann zerstampft oder gequetscht und in der hydraulischen Presse so lange einem möglichst starken Druck ausgesetzt, bis kein fettes Del mehr abfließt. Die Ausbeute an fettem Oele wird größer, wenn man die Mandeln vor dem Pressen wärmt, doch ist die Erwärmung insofern bedenklich, als dadurch leicht die Wirksamkeit des in den Mandeln enthaltenen Emulsins beeinträchtigt wird und das fette Del dabei seinen milden Geschmack verliert. Man preßt deshalb kalt, begünstigt etwa im Winter den Ausfluß des Oeles durch starke Heizung des Raumes, in welchem die Pressen aufgestellt sind. Das fette Mandelöl wird durch Lagern geklärt und schließlich, um es völlig blank zu erhalten, durch Papier, in schwach erwärmten Trichtern, filtrirt. Die Preßkuchen werden gepulvert und mit Wasser, dessen Temperatur 45 bis 50° nicht übersteigt, übergossen und damit mehrere Stunden digerirt, ehe man zur Destillation schreitet.

Die Bildung des Bittermandelöls aus dem Amygdalin wird durch einen diastatisch wirkenden Körper, ein hydrolytisches Ferment, welches in den Mandeln, und zwar sowohl in den bitteren wie den süßen enthalten ist, vermittelt. Dieser Körper, das Emulsin, hat nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen die Fähigkeit, Amygdalin zu zerlegen; ist derselbe auf 80° erwärmt, so wird er wirkungslos, ebenso wie die Diastase bei dieser Temperatur ihre Fähigkeit, Stärkemehl zu verzußern, einbüßt. Wenn daher der Mandelbrei rasch zum Sieden erhitzt wird, so wird das Emulsin wirkungslos, ehe noch alles Amygdalin zerlegt ist, man erhält eine ungenügende Ausbeute, ein entsprechender Theil des Amygdalins ist verloren. Zweckmäßig wird man daher die Operation

so einrichten, daß man Abends das Mandelpulver mit dem lauwarmen Wasser in dem Destillirapparate anrührt und über Nacht stehen läßt, um den folgenden Morgen die Destillation vorzunehmen.

Die Zersetzung des Amygdalins unter dem Einfluß des Emulsins erfolgt unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser nach folgender Gleichung:



Die Destillation des Mandelbrees bewirkt man im Dampfströme in dem S. 65 beschriebenen Apparate. Anfangs tritt leicht ziemlich lebhaftes Schaumbildung beim Kochen der Flüssigkeit ein, man erhitzt daher zunächst gelinde und beschleunigt die Destillation durch Verstärkung des Dampfstromes erst dann, wenn man ein ruhiges Kochen wahrnimmt. Für gute Verdichtung des Dampfes ist Sorge zu tragen, um zu verhindern, daß Blausäuredampf sich im Arbeitsraume verbreitet. Zur Unschädlichmachung des letzteren verbindet man die zur Aufnahme des Destillates bestimmte Vorlage mit dem Abflußrohre des Condensators und führt dicht, bevor dies in die Vorlage eintritt, ein Rohr von demselben bis über das Dach des Arbeitsraumes. Alle schädlichen Dämpfe werden dadurch ins Freie geleitet und können nicht in das Laboratorium gelangen.

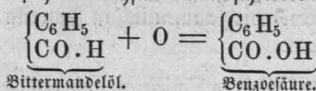
Von dem Destillate wird der von dem Oele getrennte wässrige Theil direct als Bittermandelwasser verwerthet; es ist wegen seines Blausäuregehaltes in hohem Grade giftig.

Ein Theil der bei der Zersetzung des Amygdalins gebildeten Blausäure haftet dem Oele hartnäckig an, ob sie dabei in chemischer Verbindung mit dem Oele ist, wie Manche annehmen, mag dahin gestellt sein, jedenfalls wird sie aber so fest gehalten, daß sie durch bloßes Waschen mit Wasser nicht abzuschneiden ist. Dieser Blausäuregehalt macht das Bittermandelöl zum gefährlichen Gifte, während das reine Del nicht giftig ist.

Blausäurefreies Bittermandelöl. Zur Abscheidung der Blausäure wird das rohe Del mit Eisenchlorür und Kaltwasser geschüttelt, wobei unter Bildung von Cyaneisen die Cyanwasserstoffsäure vom Oele abgeben wird, man rectificirt dann im Dampfströme. Nach einer anderen Methode, die aber im Großen keine Verwendung findet, schüttelt man das Del mit dem dreibis vierfachen Volum einer Lösung von zweifach schwefelsaurem Natrium von 28° B. Nach einigen Stunden hat sich eine reichliche Masse einer krystallisirten Verbindung von Bittermandelöl und zweifach schwefelsaurem Natrium abgeschieden, die man auf einem Filter sammelt und von der anhängenden, die Blausäure enthaltenden Flüssigkeit durch Waschen mit Alkohol befreit, bei niedriger Temperatur trocknet, um die letzten Spuren von Cyanwasserstoffsäure zu verflüchtigen und dann mit kohlen-saurem Natrium zersetzt, wodurch das Bittermandelöl abgeschieden wird.

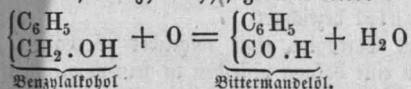
Das Bittermandelöl ist im reinen Zustande eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,043 spec. Gew., siedet bei 180°, in 30 Th. Wasser löslich. In Berührung mit der Luft absorhirt es 1 At. Sauerstoff

und geht dabei in Benzoesäure über, die theils gelöst bleibt, theils sich in Krystallen ausscheidet:

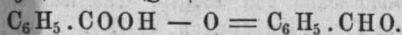


Das rohe 1 bis 3 Proc. Blausäure enthaltende Del verhält sich ähnlich wie das reine, es ist selten ganz farblos, sondern meist gelblich gefärbt, sein specifisches Gewicht steigt mit seinem Gehalte an Benzoesäure, altes Del ist daher schwerer als frisches, es liegt zwischen 1,045 und 1,060. In der Pharmacie findet nur das rohe Del Verwendung. Seinen Gehalt an Blausäure kann man nachweisen, indem man das Del mit einer an der Luft gelb gewordenen, theilweise oxydirten Eisenvitriollösung und einem Ueberschusse an Kali einige Zeit gut durchschüttelt und dann mit Salzsäure übersättigt, die Gegenwart von Blausäure giebt sich durch Bildung von Berlinerblau zu erkennen.

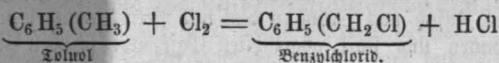
Das Bittermandelöl läßt sich außer durch Amygdalin-gährung auch auf künstliche Weise nach verschiedenen Methoden darstellen. Die Möglichkeit einer synthetischen Bildung ist zuerst von Cannizzaro¹⁾ gezeigt, indem er Benzylalkohol mit Salpetersäure oxydirte, wobei auf dieselbe Weise wie aus dem Aethylalkohol der gewöhnliche Aldehyd, unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen Bittermandelöl, Benzylaldehyd, gebildet wird:



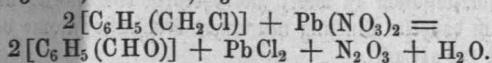
Kolbe²⁾ verwandelte Benzoesäure in wässriger Lösung durch Einwirkung von Natriumamalgam in Benzaldehyd, Baeyer³⁾ erhielt dasselbe beim Erhitzen von Benzoesäure mit Zinkstaub:



Technisch nutzbar ist die Synthese des Benzaldehyds erst durch ein von Lauth und Grimaux⁴⁾ angegebenes Verfahren geworden. Läßt man in siedendes Toluol Chlor einströmen, so wird das Toluol in Benzylchlorid verwandelt:



und wird dem Benzylchlorid das Chlor und ein Atom Wasserstoff entzogen und dafür ein Atom Sauerstoff eingeführt, so geht es in Benzaldehyd über. Diese Umwandlung erfolgt leicht, indem 1 Th. Benzylchlorid mit 1½ Th. salpetersaurem Blei und 10 Th. Wasser am Rückflußkühler, zweckmäßig unter Einleiten von Kohlen-säure, anhaltend gekocht und endlich der Benzaldehyd durch Wasserdampf abdestillirt wird. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Der gewonnene rohe Benzaldehyd wird mit einer warmen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium

geschüttelt, die dabei entstehende Lösung wird von ungelösten öligen Theilen getrennt und erkaltet, wobei eine Verbindung von Benzaldehyd mit saurem schwefligsaurem Natrium krystallisirt. Diese wird von der verbleibenden Flüssigkeit getrennt und durch Säure zersetzt, worauf bei der Destillation Benzaldehyd übergeht. Nach diesem Verfahren wird jetzt der Benzaldehyd in großen Mengen, als Rohmaterial für die Fabrikation des Malachitgrünes (siehe Anilin- und sonstige Theerfarbstoffe), dargestellt. Seine Identität mit dem Bittermandelöle ist von Lippmann u. Hawliczek¹⁾ erwiesen.

Das Bittermandelöl findet, außer in der Farbenindustrie und in der Medicin, sehr umfangreiche Verwendung in der Parfümerie, Seifenfabrikation, Liqueurfabrikation und zum Aromatisiren verschiedener Confitüren. Das Del des Handels wird nicht selten verfälscht und zwar mit Alkohol, mit Nitrobenzol und mit synthetisch dargestelltem Oele. Ein Zusatz von 3 bis 5 Proc. Alkohol wird namentlich von französischen und italienischen Fabrikanten gemacht, um einen Wassergehalt des Oeles, welcher bei niedriger Temperatur ein Erübwerden hervorruft, zu verdecken. Zum Nachweis wird eine Probe des Oeles in einem Destillationsapparate gelinde erwärmt und die zuerst übergegangenen Tropfen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und dann mit Jodkaliumlösung zersetzt. Bei Anwesenheit von Alkohol entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Jodoform.

Eine irgend wie erhebliche Beimischung von Nitrobenzol erhöht das specifische Gewicht des Oeles beträchtlich, da das Nitrobenzol 1,200 spec. Gew. hat. Zum weiteren Nachweis empfahl Hofmann das Del mit Aether zu verdünnen, etwas Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure, Weingeist und einige Körner Zink zuzusetzen, nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung und Umschütteln die Aetherschicht abzuheben und verdunsten zu lassen; bei Gegenwart von Nitrobenzol im Bittermandelöle wird dieser Rückstand auf Zusatz einiger Tropfen Chloralkalilösung blauviolett in Folge der Bildung von Anilin.

Eine ebenfalls auf Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin beruhende Methode hat Flüdiger²⁾ angegeben. Er prüft die durch die Reduction entstehende Flüssigkeit durch Zusatz einiger Körnchen von chlorsaurem Kalium, wodurch rothe bis violette Färbung entsteht, oder mit chromsaurem Kalium, welches eine blaue Farbe hervorruft, die bald in Roth, Braun, Dunkelgrün, Schwarz übergeht.

Wagner empfiehlt folgendes Verfahren, das zugleich eine quantitative Bestimmung der Beimischung gestattet. Man schüttle in einer Probirröhre 5 ccm des verdächtigen Oeles mit 40 ccm einer wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium von 1,225 spec. Gew., worin reines Bittermandelöl sich löst, während das Nitrobenzol ungelöst bleibt. Bei Anwendung nicht zu geringer Mengen läßt sich letzteres, das sich beim Stehenlassen der Mischung auf der Oberfläche abscheidet, mit einer Pipette abheben und quantitativ bestimmen;

¹⁾ Ann. Chem. 88, 129.

²⁾ Ann. Chem. 118, 122.

³⁾ Ann. Chem. 140, 295.

⁴⁾ Ann. Chem. 143, 79.

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 9, 1461.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 337.

Calmusöl, durch Destillation des Wurzelstockes, Rhizom von *Acorus Calamus*, einer aus dem Orient stammenden, bei uns reichlich wild vorkommenden Sumpfpflanze. Die trockenen Rhizome liefern durchschnittlich 2 bis 2½ Proc. eines mehr oder weniger intensiv gelb gefärbten Oeles von 0,89 bis 0,95 spec. Gew.

Seine Färbung nimmt am Lichte zu, in Berührung mit der Luft verdickt es sich und wird schwach sauer, ohne aber Stearopten abzuscheiden. Mit Jod entwickelt es wenig graugelbe Dämpfe, ohne zu verpuffen und verwandelt sich in eine zähe, röthlichgelbe Masse. Ist in gleichen Theilen Weingeist löslich.

Nach neueren Untersuchungen von Kurbatow¹⁾ ist das Calmusöl ein Gemenge von zwei Terpenen, $C_{10}H_{16}$, von denen das eine zwischen 158 und 159° siedet, wasserhell, in Alkohol und Aether löslich, von terpeninähnlichem Geruche, 0,8793 spec. Gew. bei 0°, verbindet sich mit trockener Chlornwasserstoffsäure zu einer krystallinischen Masse; während das andere zwischen 255 und 258° siedet, in Alkohol schwer löslich ist und sich nicht mit Chlornwasserstoff verbindet. Frühere Forscher haben sauerstoffhaltige Bestandtheile im Calmusöle gefunden, doch sind diese wohl Oxydationsproducte eines durch Aufbewahrung veränderten Oeles.

Campher. Unter diesem Namen kommt in den europäischen Handel fast nur der Laurineencampher, chinesische oder japanische Campher, das Stearopten des in allen Theilen des Campherlorbeerbaumes, *Laurus Camphora L.*, *Camphora officinarum Nees*, reichlich vorkommenden ätherischen Oeles. Der Campherbaum findet sich auf Japan, in China, besonders in der Provinz Fo-kien, und auf Formosa. Zur Camphergewinnung wird in China das zerkleinerte Stamm- und Wurzelholz so lange mit Wasser gekocht, bis der Campher auf der Oberfläche schwimmt, die Flüssigkeit wird durchgeseiht und der nach dem Erkalten als eine feste Masse ausgeschiedene Campher gesammelt. In Japan wird das Kochgefäß mit einem thönernen, mit Stroh ausgefütterten Helme bedeckt, worin sich der beim Kochen sich verflüchtigende Campher verdichtet und ansammelt. — Der rohe Campher stellt kleine schmutzig gefärbte, zu größeren Massen vereinigte Körner dar und kommt so in den europäischen Handel. Die Chinesen nennen ihn in diesem Zustande ping pien, d. h. Eiszapfen, und unterscheiden nach dem äußeren Ansehen zwei Sorten, reinen oder malayischen Campher, tsing ping pien und Abfallcampher, ni ping pien.

Die Verschiffung des Camphers geschieht zum größten Theile von Hiogo, sie betrug:

1880	18 861	Piculs à 60 kg.
1881	23 714	" "
1882	33 994	" "
1883	33 241	" "
1884	30 365	" "

In Europa wird der rohe Campher raffinirt, er wird zur Befreiung von anhängenden Unreinigkeiten einer Sublimation unterworfen. Der rohe Campher wird zu diesem Behuf, mit Aetzalkali und Kohle gemengt,

in gläserne kurzhalbige Sublimirgefäße gefüllt, deren eine große Zahl auf einem Sandbade durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt wird. Nachdem bei gelinder Feuer alle Feuchtigkeit aus dem Gemenge ausgetrieben ist, werden die Sublimirgefäße verschlossen, das Feuer verstärkt, bis die Sublimation im Gange ist und dann die Temperatur möglichst gleichmäßig 48 Stunden hindurch unterhalten, während welcher aller Campher sich in der oberen Wölbung des Sublimirgefäßes als ein weißer Kuchen angelegt hat; nach dem Absprengen des Bodens wird der Kuchen herausgenommen und nöthigenfalls durch Abtragen noch etwas gereinigt.

Der so gereinigte Campher bildet convex-concave, in der Mitte mit einem Loch versehene Kuchen von glänzend weißer Farbe, er ist durchsichtig, besitzt ein zähes krystallinisches Gefüge und einen starken eigen thümlichen Geruch. In Wasser ist er fast ganz unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, concentrirter Essigsäure u. c.; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O$.

Abweichend von diesem Campher ist der Borneo- oder Sumatracampher von *Dryobalanops Camphora Colebr.*, Familie der Dipterocarpeen, auf Borneo und Sumatra. Die Chinesen nennen diese Campherart lung nán, Drachenhirn oder po-lo hiang oder Borneo-parfüm. Man schreibt dieser Campherart in China eine besonders heilkräftige Wirkung zu und zahlt dafür einen hundertfach höheren Preis, als für den gewöhnlichen Campher. Wegen dieses hohen Preises und wegen der geringen Menge des zu gewinnenden Materiales, es werden nicht mehr als ein paar Hundert Kilogramm davon jährlich erzeugt, ist der Borneocampher kaum im europäischen Handel zu haben¹⁾. Er findet sich in der Achse des Baumes in Höhlungen abgelagert, wird nach dem Fällen daraus gesammelt und von Unreinigkeiten mechanisch befreit. Er bildet durchscheinende, zerreibliche Körner, nach Pelouze regelmäßige sechsseitige, dem rhomboedrischen Systeme angehörende Prismen. Von dem vorigen unterscheidet er sich durch seine Zusammensetzung, welche der Formel $C_{10}H_{18}O$ entspricht.

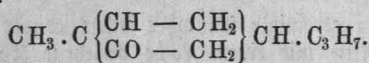
Endlich ist noch eine dritte Campherart, der Ngai-campher, zu erwähnen, welcher auf der Insel Haynan aus der Ngai-pflanze, *Blumea balsamifera D. C.*, in geringen Mengen gewonnen wird und ebenfalls nicht in den europäischen Handel kommt. Er hat dieselbe Zusammensetzung wie der Borneocampher, unterscheidet sich aber von diesem durch sein Rotationsvermögen, welches genau so stark linksdrehend ist, wie das des Borneocampfers rechtsdrehend (Flückiger, Hanbury, Blöwman²⁾).

Der Borneo- und der Japancampher unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung derartig von einander, daß der erstere, $C_{10}H_{18}O$, zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als der letztere, $C_{10}H_{16}O$. Das ganze Verhalten des Borneocampfers ist dem eines Alkohols analog und er wird daher auch allgemein als ein Alkohol und zwar

¹⁾ De Vriese, Mémoire sur le Camphrier de Sumatra; Kachler, Ann. Chem. 197, 86.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1874, 537.

als ein secundärer, betrachtet und dem entsprechend als Borneol bezeichnet. Anders der Japancampher. Derselbe ist seit Jahren Gegenstand der Untersuchung zahlreicher Chemiker gewesen, dennoch ist bis heute seine chemische Constitution noch nicht völlig aufgeklärt. Seiner Zusammensetzung nach steht er im Verhältniß eines Aldehydes zu dem Borneolalkohol und man hat ihn lange allgemein für den Aldehyd des Borneols gehalten. In neuerer Zeit neigt sich aber die Mehrzahl der Forscher der Ansicht zu, daß in dem Laurineencampher eine fettsäureartige Verbindung vorliege (Kachler¹⁾, Kekulé²⁾), deren Constitution Kekulé durch folgende Formel ausdrückt:

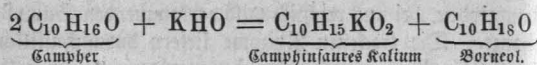


Laurineencampher, gewöhnlicher, Japancampher. Der raffinierte Campher des Handels bildet dichte, auf dem Bruch körnige, zähe, schwer zerkleinerliche, durchsichtige oder durchscheinende Massen, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten, bei 175° schmelzen, bei 204° sieden und unverändert sublimiren. Bei ganz gelinder Erwärmung sublimirt er und bildet dabei Krystalle, entweder wohl ausgebildete, reguläre Octaeder, oder Segmente derselben. Beim Befeuhten mit Weingeist verliert er seine Zähigkeit und läßt sich dann leicht pulvern. Sein spec. Gew. ist 0,985 bis 0,996. Er ist in hohem Grade entzündlich und brennt mit stark rauchender Flamme. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol. Kleine Stückchen auf Wasser geworfen zeigen eine eigenthümliche rasch rotirende Bewegung, die geringste Spur von Fett hebt die Beweglichkeit auf. Seine Lösung lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts ab, sein Rotationsvermögen ist $\alpha_D = +55,4^\circ$ (Landolt³⁾). Er hat einen eigenthümlichen, durchdringend gewürzhaften, für Viele angenehmen Geruch und bitteren, brennenden Geschmack.

Außer dem natürlichen Vorkommen entsteht der Campher durch Oxydation des Borneocamphers, wie oben erwähnt, ferner durch Behandeln von Bernstein mit Salpetersäure, durch Oxydation des Campheröles, Rainfarnöles, Baldrianöles, Salvaiöles u. a. Ferner kommen Campherarten vor, die gleiche Zusammensetzung wie der gewöhnliche, aber ein anderes Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl zeigen. Ein Campher, welcher gleichen Schmelz- und Siedepunkt wie der gewöhnliche hat, aber den Lichtstrahl ebenso weit nach links ablenkt wie ihn dieser nach rechts dreht, kommt in dem Oele von Matricaria Parthenium vor und scheidet sich aus diesem beim Erkalten auf -5° ab. Ferner erhält man bei der Destillation von Krappfusöl ein Borneol, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure links drehenden Campher giebt. Optisch unwirksamer Campher findet sich im Rosmarin-, Lavendel- und anderen Oelen.

Erwärmt man nach Berthelot⁴⁾ Campher mit einer weingeistigen Kalilösung, so zerfallen zwei Moleküle

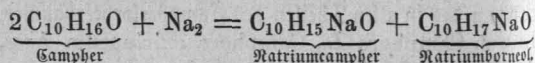
desselben in je 1 Mol. Borneol und 1 Mol. camphinsäures Kalium:



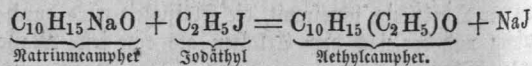
Diese Reaction hat lange als Stütze für die Aldehydnatur des Camphers gegolten, da die übrigen aromatischen Aldehyde ganz gleiches Verhalten zeigen. So liefert Benzaldehyd bei gleicher Behandlung Benzoesäure und Benzylalkohol. Doch hat sie ihre Beweiskraft verloren, da von Kachler¹⁾ gezeigt ist, daß die Camphinsäure Berthelot's nicht existirt, sondern ein Gemenge von Campholsäure, $\text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{O}_2$, und einem harzartigen Körper ist.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder wasserfreiem Chlorzink entsteht neben anderen der aromatischen Reihe angehörigen Kohlenwasserstoffen Cymol, $\text{C}_{10} \text{H}_{14}$, unter Bildung von Wasser. Wahrscheinlich dieselben Producte entstehen, wenn man Campherdampf über rothglühendes Eisen leitet. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird er in Campherensäure, $\text{C}_{10} \text{H}_{16} \text{O}_4$ oder $\text{C}_8 \text{H}_{14} (\text{COOH})_2$, und Camphoronsäure, $\text{C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_6$ oder $\text{C}_6 \text{H}_{11} (\text{COOH})_3$, verwandelt (Wedt²⁾). Uebermangansäures Kalium in alkalischer Lösung liefert Campherensäure.

Trägt man in eine auf 90° erwärmte Lösung von Campher in Steinöl Natrium ein, so bildet sich Natriumcampher und Natriumborneol (Baubigny³⁾):

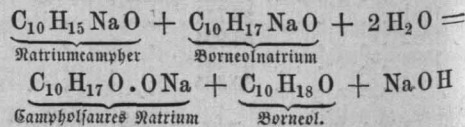


Läßt man auf diese Verbindungen Jodäthyl oder Jodamyl einwirken, so erhält man Aethyl- oder Amylcampher, resp. Aethyl- oder Amylborneoläther (Baubigny):



Durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine Lösung von Campher in Steinöl entsteht zunächst Natriumcampher und Borneolnatrium, beide nehmen aber Kohlensäure direct auf und verwandeln sich in die Natriumsalze der Camphocarbonsäure, $\text{C}_{11} \text{H}_{16} \text{O}_3$, und Borneocarbonsäure, $\text{C}_{11} \text{H}_{18} \text{O}_6$. Beide Salze werden durch Wasser zerlegt in Natriumcarbonat und Campher resp. Borneol.

Wirkt Natrium bei höherer Temperatur, in bei 130° siedendem Petroleum, auf Campher, so geht das Campher- und Borneolnatrium, unter Abspaltung von Natriumhydrat, in Borneol und campholsäures Natrium über (Glasiewicz u. Malin⁴⁾, Kachler⁵⁾):



1) Ann. Chem. 162, 267.

2) Ann. Chem. 226, 249.

3) Jahresber. d. Chem. 1868, 497.

4) Ann. Chem. 145, 201.

5) Ann. Chem. 164, 75.

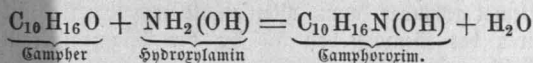
1) Ann. Chem. 164, 92.

2) Chem. Ges. Ber. 6, 929.

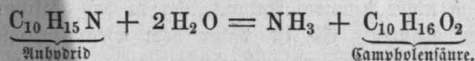
3) Ann. Chem. 197, 335.

4) Ann. Chim. Phys. [3] 56, 94.

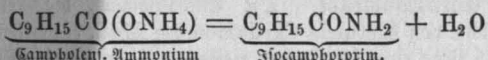
Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf eine alkoholische Lösung von Campher entsteht Campheroxim (E. Nageli¹⁾:



Das Campheroxim ist ein prachtvoll krystallisirender Körper, schmilzt bei 115°, verbindet sich mit Säuren, das Wasserstoffatom seiner Hydroxylgruppe läßt sich durch Natrium, Aethyl u. s. w. ersetzen; bei Behandlung mit Chloracetyl giebt es aber nicht eine Acetylverbindung, sondern geht in ein Anhydrid, $C_{10}H_{15}N$, über (Nageli²⁾. Dieser Körper ist ein Nitril. Beim Erwärmen mit freiem Hydroxylamin geht er in Camphoramidoxim, $C_{10}H_{18}N_2O$, über. Wird er mit alkoholischem Kali erwärmt, so verwandelt er sich unter Abspaltung von Ammoniak in Campholensäure:



Wird das Ammoniumsalz der Campholensäure einige Stunden auf 250° erhitzt, so liefert es Isocamphoroxim:

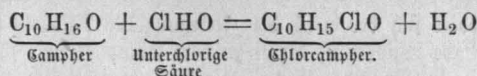


Endlich läßt sich das Isocamphoroxim wieder durch Wasserentzug in das Anhydrid des Camphoroxims überführen, letzteres ist daher das Nitril, das Isocamphoroxim das Amid der Campholensäure. Da die von Ketonen sich ableitenden Acetoxime nicht die Eigenschaft haben, in Nitrile überzugehen, während die von Aldehyden sich ableitenden Alloxime dieses sehr leicht thun, so sollte hiernach das Camphoroxim ein Alloxim, der Campher aber ein Aldehyd sein. Hiermit stimmen aber die Eigenschaften des Camphoroxims so wenig wie die des Camphers, denn während die Alloxime bei der Behandlung mit Salzsäure sehr leicht Hydroxylamin abgeben, bleibt Camphoroxim selbst beim Kochen mit Salzsäure unverändert (Goldschmidt u. Zürver³⁾.

Schweflige Säure und Chlorwasserstoffäuregas werden vom Campher mit Begierde absorbiert, es bilden sich dabei ölige Flüssigkeiten, von denen an der Luft die Gase abdunsten, Wasser zersetzt sie sofort und scheidet unveränderten Campher ab. Nach Bineau⁴⁾ nimmt 1 Th. Campher bei 0° 0,88 Th. schweflige Säure, oder das 308fache seines Volumens auf. Leitet man in die Flüssigkeit Chlorgas ein, so vereint die schweflige Säure sich mit dem Chlor zu Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , während der Campher unverändert bleibt (Schulze⁵⁾.

Gegen Chlor ist Campher ganz indifferent. Durch Einwirkung von Chlorphosphor werden verschiedene sauerstofffreie Chlorsubstitutionsproducte, $C_{10}H_{15}Cl$, $C_{10}H_{16}Cl_2$, gebildet.

Unterchlorige Säure liefert Chlorcampher:

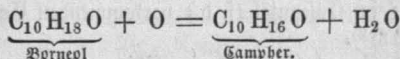


Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Campher in Chloroform erhält man zunächst Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, einen krystallisirten, bei 76° schmelzenden, bei 274° siedenden Körper, der bei fortgesetzter Behandlung mit Brom in Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, übergeführt wird. Monobromcampher giebt mit Salpetersäure Bromnitrocampher, $C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$.

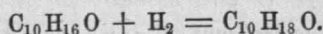
Jod vereint sich schon in der Kälte mit Campher zu einer braunen Masse, die beim Erhitzen Jodwasserstoff abgiebt und dann Cymol, $C_{10}H_{14}$, und Dicymol oder Carvacrol, $C_{10}H_{13}OH$ (s. Kümmelöl), liefert (Kekulé u. Fleischner¹⁾. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird Campher in Camphren oder Campherphoron, $C_9H_{14}O$, verwandelt (Schwanert²⁾. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von campherfauren Salzen.

Borneocampher, Borneol, $C_{10}H_{18}O$. Im Aeußeren ist der raffinirte Borneocampher kaum von dem gewöhnlichen zu unterscheiden. Die einzige wesentliche Verschiedenheit ist der Mangel an Zähigkeit, wodurch das Borneol sich leicht pulvern läßt. Die bei langsame Sublimation erhaltenen Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. Specifisches Gewicht, Schmelz- und Siedepunkt sind etwas höher als beim Laurineencampher, ersteres ist nach einigen Angaben etwas geringer als das des Wassers, nach anderen etwas höher als das des Wassers. Er schmilzt bei 198° und siedet ohne Zersetzung bei 212 bis 220°. Sein Rotationsvermögen ist 33,4° rechts, also etwas geringer als das des gewöhnlichen Camphers. Ebenso wie beim gewöhnlichen Campher bestehen auch hier verschiedene Isomeren, die sich durch verschiedenes Drehungsvermögen unterscheiden. Künstlich aus gewöhnlichem Campher dargestelltes Borneol polarisirt $\alpha_D = +44,9^\circ$; Borneol, welches auf gleiche Weise aus dem bei der Behandlung von Bernstein gewonnenen Campher bereitet ist, hat ein Rotationsvermögen von $\alpha_D = +3$ bis 4° ; endlich entsteht bei der Gährung des im Krapp enthaltenen Zuckers ein Borneol, welches die Ebene des polarisirten Lichtstrahles soweit nach links dreht, wie das gewöhnliche Borneol sie nach rechts ablenkt. Flüssige Modificationen des Borneols kommen im Cajeput- und Lavendelöl vor.

Das Borneol ist, wie oben erwähnt, ein atomiger oder einsäuriger Alkohol. Durch Behandeln mit Salpetersäure liefert es den gewöhnlichen Campher:



Umgekehrt läßt sich aber auch der gewöhnliche Campher in Borneol umwandeln:



Bringt man nach Jackson u. Menke³⁾ in eine Lösung von 1 Th. Campher in 10 Th. Alkohol Natrium,

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 16, 497.

²⁾ Chem. Ges. Ber. 16, 2981.

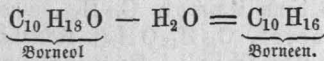
³⁾ Chem. Ges. Ber. 17, 2069.

⁴⁾ Ann. Chem. 60, 159.

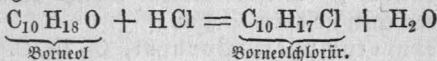
⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 24, 172.

so addirt sich der durch die Zersetzung des Alkohols frei werdende Wasserstoff direct zu dem Campher und führt diesen in Borneol über. Hiernach ergibt sich nach Immendorf¹⁾ die einfachste Darstellungsweise des Borneols. Man löst 1 Th. Campher in 10 Th. Alkohol und fügt nach und nach 1 Th. Natrium hinzu. Nachdem alles Natrium gelöst ist, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das dadurch abgeschiedene Borneol wird aus Petroleumäther umkrystallisirt und ist dann chemisch rein.

Beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid spaltet sich Wasser ab und es wird der zugehörige Kohlenwasserstoff Borneen oder Valeren gebildet:



Beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet es die dem Chloräthyl entsprechende Verbindung:



Dasselbe entsteht auch beim Erwärmen von Borneol mit Fünffach-Chlorphosphor.

Alkoholische Lösungen von Stearinsäure und Benzoesäure liefern mit Borneol die entsprechenden Aetherarten, aus denen durch Behandlung mit wässrigem Kali unverändertes Borneol (wie Aethylalkohol aus dem Essigäureäthyläther) abgeschieden wird.

Bei Einwirkung von Natrium auf in Kohlenwasserstoffen gelösten gewöhnlichen Campher entsteht neben Natriumcampher (s. oben) Natriumborneol, welches auf gleiche Weise wie der Natriumcampher äthylirtes und amyrlirtes Borneol, die dem Aethyläthyläther und Aethylamyrläther entsprechenden Verbindungen, giebt.

Borneen oder Valeren, $C_{10}H_{16}$, entsteht durch Wasserentziehung aus dem Borneol und kommt in größerer Menge im Baldrianöl, siehe S. 85, und im Campheröl vor.

Campheröl. Die jüngeren Stämme von *Dryobalanops camphora* enthalten kein Borneol, statt dessen liefern sie beim Ausschneiden eine reichliche Menge Del, welches freiwillig ausfließt. Im rohen Zustande ist es zähflüssig, röhlich, stark und balsamisch riechend, beim Destilliren mit Wasser hinterläßt es ein Harz, der flüchtige Theil ist Borneen (Vallemann²⁾).

Der gewöhnliche Campherbaum, *Laurus camphora*, liefert ein ähnliches Del, welches eine Lösung von Campher in einem Terpen $C_{10}H_{16}$ ist. Dieses Terpen ist identisch mit dem im Cajeputöl (s. d.) vorkommenden Cajeputen (Wallach³⁾).

Das Campheröl dient in China und Japan als Brennöl, außerdem zur Erzeugung von Ruß, aus welchem die schwarze Tusche gefertigt wird.

Capucinerkressenöl, Tropaeolumöl. In der in den Gärten als Zierpflanze vielfach gebauten Capucinerkresse, *Tropaeolum majus*, deren Blätter und

Samen sich durch ihren brennenden Geschmack charakterisiren, ist ein Del enthalten, welches man durch Destilliren mit Wasser und Ausschütteln des Destillates mit Benzol gewinnen kann. Man erhält nach dem Abdestilliren des Benzols von 300 kg der Pflanze (Kraut, Blüthe und unreifen Samen) 75 g Del.

Bei der Destillation beginnt das Del bei 160° zu sieden, der Siedepunkt steigt bis auf 300°, wobei nicht unerhebliche Mengen eines braunen Rückstandes verbleiben. Die ersten Antheile des Destillates enthalten Spuren von Schwefel, die bei höheren Temperaturen siedenden Theile sind frei davon. Der größere Theil des Oeles geht bei 232° über, ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,0146 spec. Gew. bei 18°. Seine Zusammensetzung ist C_8H_7N , es ist nach A. W. Hofmann¹⁾ das Nitril der Phenylessigsäure. Durch Behandlung mit weingeistigem Kali verwandelt es sich unter Ammoniakentwicklung in das Kaliumsalz dieser Säure. Es ist daher dem Brunnenkressenöl (S. 91) homolog und nach Hofmann's Untersuchung identisch mit dem aus der Gartenkresse, *Lepidium sativum*, zu erhaltenden Oele.

Cardamomöl. Die Cardamomen, die reifen Früchte von *Elettaria Cardamomum Mat.*, enthalten 3 bis 5 Proc. eines sehr kräftig riechenden Oeles, welches für die Zwecke der Liqueurfabrikation und der Kuchenbäckerei dient. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und scheidet nicht selten einen krystallinischen Körper ab, der nach Dumas u. Peligot²⁾ ein Terpenhydrat $C_{10}H_{16} \cdot 3H_2O$ ist.

Cascarillöl ist zu etwa 1 Proc. in den Cascarillrinden, von *Croton Eluteria Bennett*, eines auf den Bahamainseln wachsenden Baumes, enthalten, riecht kräftig und besteht aus Terpen und einem sauerstoffhaltigen Oele (Bölcker³⁾). Wird in der Parfümerie gebraucht.

Cassiaöl, s. Zimmtöl.

Cedernholzöl wird durch Dampfdestillation aus dem fein geraspelten Holze der virginischen Ceder, *Juniperus virginiana*, einem namentlich in Nordamerika wachsenden Baume, gewonnen. Man benützt dabei technisch ausschließlich die Holzabfälle der Bleistiftfabrikation, welche 2 bis 3 Proc. Del geben. Das Del wird seines angenehmen Geruches wegen vielfach in der Parfümerie verwandt. Es ist wasserhell, etwas dickflüssig, destillirt zum größeren Theile bei 271°, spec. Gew. 0,9622. Nach älteren Untersuchungen von Walter⁴⁾ soll es ein Gemenge von flüchtigem Cedren, $C_{15}H_{24}$, und festem Cederncampher, $C_{15}H_{26}O$, sein und zwar soll letzterer mitunter in so reichlicher Menge darin vorkommen, daß das Del schon bei 27°, unter Erwärmung bis auf 32° erstarrt. Ob diesen Untersuchungen wirklich das Del von *Juniperus virginiana* zu Grunde gelegen hat, muß bezweifelt werden, da der Campher bei massenhafter Darstellung des Oeles, trotz sorgfältigem, während

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 17, 1036.

²⁾ Ann. Chem. 114, 193.

³⁾ Ann. Chem. 227, 296.

¹⁾ Ber. chem. Ges. 7, 518.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [2], 57, 334.

³⁾ Ann. Chem. 35, 307.

⁴⁾ Ann. Chem. 39, 249; 48, 35.

mehrerer Jahre fortgesetztem Suchen nie beobachtet werden konnte (Bertram¹).

Citronellöl, f. Andropogonöle.

Citronenöl, f. Aurantiaenöle.

Citronengrasöl, f. Andropogonöle.

Cognacöl, f. Weinöl.

Copaivöl wird namentlich in Ostindien durch Destillation des Copaivabalsams, einem aus Einschnitten mehrerer Arten von Copaifera hervorquellenden Balsam, gewonnen. Bequemer erhält man es, nach Strauß, indem man columbischen Maracaiobalsam mit verdünnter Natronlauge erwärmt, wobei das Del sich auf der Oberfläche abscheidet und dann von der wässrigen Flüssigkeit, welche die harzigen Bestandtheile des Balsams enthält, getrennt werden kann. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium destillirt das Del leicht zwischen 250 und 260°. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, gewirzhaft riechendes Del von 0,880 bis 0,921 spec. Gew., siedet bei 245°, in absolutem Alkohol äußerst leicht löslich, in 30 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. löslich. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahles links ab $\alpha_D = -34,18^\circ$ (Soubeiran u. Capitaine). Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$ (Strauß²). Seine Molekularzusammensetzung $C_{20}H_{32}$ ergibt sich aus seiner Dampfdichte, welche von Strauß zu 9,5 oder doppelt so hoch als die des gewöhnlichen Terpens gefunden wurde.

Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt erhitzt es sich stark. Es absorhirt trockene Salzsäure und geht damit eine krystallisirende Verbindung $C_{20}H_{32} \cdot 4HCl$ ein.

Brix³) erhielt durch fractionirte Destillation und Behandeln mit Natrium aus dem ätherischen Oele ein farbloses Terpen $C_{20}H_{32}$ und ein dunkelblaues Del. Das Terpen siedet bei 250 bis 260°, liefert mit Salzsäure keine krystallisirte Verbindung, wird durch Salpetersäure verharzt, durch Chromsäure zu Essigsäure und Terephthalsäure oxydirt. Das blaue Del, Copaiivölhydrat, $(C_{20}H_{32})_3H_2O$, verhält sich im Wesentlichen dem Terpen gleich, wird durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid in dieses verwandelt.

Diesem nahe verwandt ist das Paracopaivöl aus einem aus Brasilien stammenden Copaiivabalsam durch Destillation mit Wasser zu gewinnen. Chemisch unterscheidet es sich dadurch von dem gleich zusammengesetzten Copaiivöl, daß es bei der Behandlung mit trockener Salzsäure braunroth wird, aber keine Krystalle liefert. Beide Oele verpuffen mit concentrirter Salpetersäure schon in der Kälte.

Corianderöl, durch Destillation der zerquetschten Früchte von Coriandrum sativum. Ausbeute 0,7 bis 1,1 Proc. Ein farbloses Del von 0,872 spec. Gew. bei 15°. Rotationsvermögen $\alpha_D = -92,55^\circ$. Beginnt bei 150° zu siedeln. Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, somit dem Borneol isomer. Es unterscheidet sich aber vom Borneol insofern, als es äußerst leicht die Elemente

des Wassers austreten läßt. Dazu genügt schon die bloße Destillation, wobei ein Theil des Oeles, unter Vereinigung von 2 Mol. der ursprünglichen Verbindung, die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$ annimmt; beim Erhitzen für sich im zugeschmolzenen Rohre, oder beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entstehen Terpene $C_{10}H_{16}$ von 164 bis 360° Siedepunkt. Es bildet eine feste Natriumverbindung und liefert zusammengesetzte Aether, es muß daher eine Hydroxylgruppe enthalten, $C_{10}H_{17}OH$. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert es zuerst ein Keton $C_{10}H_{16}O$, bei weiterer Oxydation Kohlensäure, Essigsäure und eine der Adipinsäure isomere Säure (Groß¹). Explodirt lebhaft mit Jod; liefert mit rauchender Salpetersäure ein gelbbraunes Harz. Salzsäure wird reichlich absorhirt. Das Corianderöl ist in reiner Essigsäure, Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Es findet Verwendung in der Liqueurfabrikation und Kuchenbäckerei.

Cubebenöl. Bei der Destillation der Cubeben, den Früchten von Piper Cubeba, erhält man eine große Menge ätherisches Del, nach Winkler 7,8 Proc., nach Stur 15,6 Proc. Die Ausbeute ist abhängig von dem Alter der Cubeben, sie wechselt zwischen 8 bis 18 Proc. Das Del ist nach dem Rectificiren farblos und dickflüssig von 0,920 bis 0,936 spec. Gew. Destillirt zwischen 250 und 260°. Es enthält einen Kohlenwasserstoff, das Cubeben von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$, welcher flüchtiger als der übrige Theil ist und in dem ersten Zwölftel des Destillates sich befindet. Außerdem enthält das Del ein Stearopten, Cubebencampher, $C_{15}H_{26}O$, welches sich bei starker Abkühlung des Oeles ausscheidet und durch Abpressen vom größeren Theile des Cubeben getrennt werden kann. Der Cubebencampher ist in Alkohol und in Aetheralkohol löslich und wird aus der Lösung beim Verdunsten und Abkühlen in schönen farblosen glasglänzenden Krystallen erhalten. Er schmilzt bei 65° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch (Schmidt²); siedet bei 150 bis 155° und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert. Die Ebene des polarisirten Lichtstrahles lenkt er nach links $\alpha_D = 56,7^\circ$ ab. Das Cubebenöl zeigt ebenfalls Rotationsvermögen, $\alpha_D = -40^\circ$. Mit trockener Salzsäure erstarrt das Del zu einer, durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigenden Krystallmasse, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ (Soubeiran u. Capitaine³).

Cumarin, ein starrer, krystallisirender Nischstoff, der in größter Menge in den Tonkabohnen, den Samen von Dipterix odorata, außerdem im Waldmeister, dem Kraute von Asperula odorata, ferner mit Melilotsäure verbunden im Steinklee, Melilotus officinalis, endlich im Ruchgrase, Anthoxantum odoratum, und einer ganzen Reihe von anderen wohlriechenden Gräsern vorkommt; ob es in diesen letzteren im freien Zustande, oder wie im Melilotus mit einer Säure verbunden auftritt, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Die Tonkabohne, welche ihres Gehaltes an Cumarin wegen vielfach in der Parfümerie verwandt wird und

¹) Persönliche Mittheilung.

²) Ann. Chem. 148, 153.

³) Jahresber. d. Chem. 1881, 1028.

¹) Chem. Ges. Ber. 14, 2485.

²) Chem. Ges. Ber. 10, 188.

³) Journ. Pharm. [2], 26, 73.

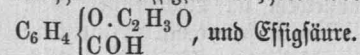
die meist der Ausgangspunkt der Darstellung des Cumarins ist, ist der reife Samen des in den Wäldern Guianas wachsenden Tonkabaumes. Die Bohne hat eine längliche, bisweilen etwas gekrümmte, etwas plattgedrückte Form, wird 3 bis 4 cm lang und etwa 1 cm breit. Sie hat eine runzliche schwarze Schale und einen gelblichen Kern, zwischen dessen beiden Hälften häufig Cumarinkristalle abgelagert sind.

Zur Darstellung des Cumarins destillirt man die Bohnen mit Wasser; nach 24 Stunden scheidet sich der größte Theil des Cumarins krystallinisch aus, ein gelöst bleibender Rest kann dem Wasser durch Schütteln mit Petroleumäther und nachherige Verdunstung des Lösungsmittels entzogen werden. Oder man kocht die zerquetschten Bohnen wiederholt mit Weingeist aus, destillirt von dem Extracte den Alkohol ab und vermischt den Rückstand mit kaltem Wasser, wodurch mit Fett verunreinigtes Cumarin gefällt wird. Um das Fett zu entfernen, kocht man das Ganze auf, filtrirt die heiße Lösung durch ein feuchtes Filter, auf dem das Fett zurückgehalten wird, und läßt erkalten. Der größte Theil des Cumarins schießt dabei in Krystallen an, ein kleiner Rest kann durch Verdunsten der Mutterlauge erhalten werden. 1 kg Tonkabohnen liefern 14 g Cumarin.

Nach Reinsch kocht man den ausgepressten Saft des Riesenflees, *Melilotus vulgaris*, auf, filtrirt vom coagulirten Eiweiß und verdampft zur Extractconsistenz. Der Rückstand wird mit Aether extrahirt, worin das Cumarin sich löst und nach Verdampfen des Aethers in fester Form erhalten wird. Ob *Melilotus vulgaris* reines Cumarin oder wie *Melilotus odoratus* mit Melilotsäure verbundenes enthält, ist nicht untersucht.

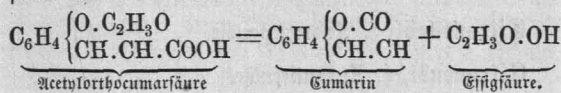
Das Cumarin bildet farblose, seidenglänzende Krystalle von höchst angenehmem Geruche und bitterem Geschmacke, die schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, Weingeist, Aether und Oelen löslich sind. Schmilzt im reinen Zustande bei 67°, im fetthaltigen Zustande, so wie es aus den Bohnen abgetrennt wird, bei 40 bis 50°, siedet bei 290°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_6O_2$.

Es ist von Perkin¹⁾ künstlich dargestellt worden durch Erhitzen von Salicylaldehydnatrium mit Essigsäureanhydrid oder von Salicylaldehyd mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Die dabei stattfindenden Vorgänge sind sehr verschieden interpretirt worden²⁾. Nach Tiemann u. Herzfeld verläuft der Proceß in drei Stadien. Zuerst entsteht aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid Acetylsalicylaldehyd,



Das Acetylsalicylaldehyd geht durch weitere Einwirkung des Essigsäureanhydrides in Acetylorthocumarinsäure, $C_6H_4 \begin{cases} O.C_2H_3O \\ CH.CH.COOH \end{cases}$ über und die

Acetylorthocumarinsäure spaltet sich beim Erhitzen in Essigsäure und Cumarin:



Zur Darstellung des Cumarins erhitzt man 3 Th. Salicylaldehyd (s. Spiräoöl), 5 Th. Essigsäureanhydrid und 4 Th. wasserfreies, essigsaures Natrium einige Stunden lang gelinde. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, aus welcher durch Wasser eine ölige Flüssigkeit, rohes Cumarin, abgetrennt wird. Das rohe Cumarin wird in Aether gelöst und mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen, wodurch vorhandene Acetylcumarinsäure aufgenommen wird. Aus der wässrigeren Lösung wird die Acetylcumarinsäure durch eine andere Säure abgetrennt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten die Acetylcumarinsäure und diese giebt bei gelindem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (146°) Essigsäure ab, während ein Del zurückbleibt. Dies wird nach dem Erkalten in Aether gelöst, mit verdünntem kohlensaurem Natrium geschüttelt, um Reste von unveränderter Säure zu entfernen. Die ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Verdunsten krystallisirtes Cumarin. Da Salicylaldehyd direct aus Phenol dargestellt werden kann (s. Spiräoöl), so kann man bei der Darstellung des Cumarins vom Phenol ausgehen.

Eine andere Synthese des Cumarins ist von v. Pechmann¹⁾ entdeckt. Sie wird bewirkt, indem man Phenol und Apfelsäure, bei Gegenwart von Wasser entziehenden Substanzen, concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink, aufeinander wirken läßt, doch ist die Ausbeute an Cumarin gering. Weit energischer wirkt die Apfelsäure unter diesen Bedingungen auf Resorcin unter Bildung von Umbelliferon und auf Pyrogallol unter Bildung von Daphnetin, welche sich vom Cumarin nur dadurch unterscheiden, daß sie je eine, resp. zwei Hydroxylgruppen an Stelle eines, resp. zwei Wasserstoffatomen in dem Benzolkern enthalten.

Dillöl ist in dem Samen des Dill (*Anethum graveolens*) enthalten und wird durch Destillation gewonnen. Ausbeute 3 bis 4 Proc. Es riecht eigenthümlich angenehm. Sein specifisches Gewicht ist 0,8922 bei 15,5°. Es enthält nach Gladstone²⁾ eine beträchtliche Menge eines bei 173° siedenden Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, ferner Carvol, $C_{10}H_{14}O$. (Vergl. Kümmelöl.) Das Terpen ist identisch mit dem Carven des Kümmelöles, es liefert wie dieses das zwischen 104 und 105° schmelzende Tetrabromid (Wallach³⁾).

Dostenöl, s. Driganumöle.

Drusenöl, s. Weinöl.

Erigoronöl. Aus *Erigoron canadense*. Es besteht fast ganz aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, welches bei 176° siedet, spec. Gew. 0,8464 bei 18°. Absorbirt 2 Mol. Salzsäure und liefert ein bei 47 bis 48°

¹⁾ Ann. Chem. 147, 229; Chem. Ges. Ber. 8, 1599.

²⁾ Vergl. Perkin l. c. Fittig, Jahresber. d. Chem. 1868, 489; Derselbe, Ann. Chem. 200, 95; Tiemann u. Herzfeld, Ber. Chem. Ges. 10, 287; Kolbe, Kurzes Lehrbuch d. organ. Chem., S. 537; v. Meyer, Organ. Chem. 2, 1000; Beilstein, Organ. Chem. Erste Aufl. 1497.

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 17, 929.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1872, 816.

³⁾ Ann. Chem. 227, 292.

schmelzendes Dichlorhydrat (Beilstein u. Wiegand¹). Es liefert beim Bromiren schön krystallisirtes, bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, dessen Identität mit dem Hesperidentetrabromid durch krystallographische Messung nachgewiesen wurde (Wallach²). Das Erigoronöl wird in Nordamerika als blutstillendes Mittel benutzt.

Esdragonöl wird erhalten durch Destillation der Blätter von *Artemisia Dragunculus*. Sein specifisches Gewicht ist 0,9356. Es siedet bei 200° bis 206° und besteht fast ganz aus Anethol (s. Anisöl) neben einer geringen Menge eines leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffes.

Eucalyptusöl. Man unterscheidet im Handel zwei Sorten:

1. Australisches Eucalyptusöl, wird in Australien durch Destillation der Blätter und Zweige verschiedener Eucalyptus = Species, namentlich von *Eucalyptus amygdalina*, dargestellt. Das Del von *Eucalyptus amygdalina* ist gelblich, dünnflüssig, von durchdringendem, citronenähnlichem, aber weniger feinem Geruche, schmeckt milde und kühlend, später bitter; spec. Gew. 0,881 bei 15° C., siedet bei 165 bis 188°; scheidet bei — 18° ein bei — 3° schmelzendes Stearopten ab; verharzt sich an der Luft. Die ebenfalls dargestellten Oele von *Eucalyptus oleosa*, *E. sideroxyylon*, *E. goniocalyx*, *E. corymboza*, *E. obliqua*, *E. fissilis*, *E. odorata*, *E. longifolia*, *E. rostrata*, *E. viminalis* zeigen abweichende Eigenschaften (v. Müller³).

2. Gewöhnliches Eucalyptusöl, wird aus den Blättern von *Eucalyptus globulus Lab.* im südlichen Frankreich und Algier gewonnen. Dasselbe ist zuerst von Cloëz⁴) untersucht. Nach Diesem besteht es der Hauptmenge nach aus bei 175° siedendem Eucalyptol, $C_{12}H_{20}O$. Nach neueren Untersuchungen von Jahns⁵) ist aber die Zusammensetzung des Eucalyptols $C_{10}H_{18}O$ und dieses ist identisch mit dem Cajeputol (s. Cajeputöl) und dem Cineol (s. Wurmsamenöl). Zu wesentlichen anderen Resultaten führte eine Arbeit von Faust u. Homeyer⁶). Nach dieser besteht das Eucalyptusöl aus einem Terpen und Chmol. Diese Verschiedenheit ist offenbar auf verschiedenen Ursprung der untersuchten Materialien zurückzuführen. Das von Cloëz und von Jahns verarbeitete Del ist sicher auf *Eucalyptus globulus* zurückgeführt; Faust u. Homeyer hatten australisches Del unter den Händen, wie durch Oppenheim u. Pfaff⁷) erwiesen ist.

Das australische Del findet hauptsächlich Verwendung in der Parfümerie, während das Del von *Eucalyptus globulus* als wirksames Mittel gegen Fieber in der Medicin benutzt wird.

Feldthymianöl, s. Thymianöle.

¹) Chem. Ges. Ber. 15, 2854.

²) Ann. Chem. 227, 292.

³) The organic Constituents of Plants and Vegetable Substances, S. 148, Melbourne 1878.

⁴) Ann. Chem. 154, 372.

⁵) Chem. Ges. Ber. 17, 2941.

⁶) Chem. Ges. Ber. 7, 63.

⁷) Chem. Ges. Ber. 7, 625.

Fenchöl. Aus dem Samen des Fenchels (*Anethum Foeniculum* oder *Foeniculum officinale*) durch Dampfdestillation zu gewinnen. Der Samen liefert dabei eine Ausbeute von durchschnittlich 5 Proc. Del. Es ist farblos, von angenehmem Geruche, 0,940 bis 0,970 spec. Gew.; es enthält 60 bis 70 Proc. Anethol (s. Anisöl), der flüssige Theil besteht theils aus der im Anisöl vorkommenden flüssigen, dem Anethol isomeren Verbindung, theils aus einem zwischen 185 und 190° siedenden Terpene, $C_{10}H_{16}$. Mit Jod reagirt es nicht. Gutes Fenchöl erstarrt bei 10°. Der durch Destillation von Del befreite Samen liefert ein wertvolles Futtermittel.

Außer dem Samen enthält auch das Kraut des Fenchels ein ätherisches Del. Dieses führt im Handel den Namen Fenchelsprenöl. Es wird weniger geschätzt als das Samenöl. Wie weit chemische Unterschiede zwischen beiden stattfinden, ist nicht untersucht.

Das Fenchöl wird theils zu arzneilichen Zwecken, theils in der Liqueurfabrikation gebraucht.

Nichtennadelöl, durch Dampfdestillation der Nadeln von *Pinus sylvestris* erhalten, besteht nach Wallach¹) im Wesentlichen aus zwei Terpenen, von denen das eine zwischen 159 und 165°, das andere zwischen 175 und 180° destillirt. Das erstere giebt beim Bromiren nur flüssige Producte; nach dem Erhitzen auf 250 bis 270° wird ein Product erhalten, welches das dem Cajeputen entsprechende, bei 125° schmelzende Tetrabromid liefert. Das zweite Terpen liefert beim Bromiren direct Tetrabromid vom Schmelzpunkt 104 bis 105° und ist identisch mit dem Hesperiden (s. Aurantienöl), ebenso wie dieses liefert es auch in ätherischer Lösung mit trockener Chlorwasserstoffsäure Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}2HCl$.

Fliederblüthenöl. Die Blüthen des Flieders oder Hollunders (*Sambucus nigra*) enthalten eine äußerst geringe Menge eines in der Parfümerie hoch geschätzten Oeles, welches durch Destillation der frischen Blüthen mit Wasser gewonnen wird. Das Del bleibt dabei ganz oder doch zum größten Theile in dem mit übergegangenem Wasser gelöst. Man reichert das Wasser daher durch wiederholte Destillation mit frischen Blüthen an, concentrirt es durch Rectification und schüttelt mit Petroleumäther aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein grünlich weißes Del von Butter- bis Wachsconsistenz, häufig krystallinisch, zurück. Es ist leicht in absolutem Alkohol und Aether löslich, in Alkohol von 0,85 spec. Gew. wie in Wasser schwer löslich.

Salgantöl, aus den Rhizomen von *Alpinia Galanga* wird durch Destillation 1 Proc. eines gelblichen Oeles gewonnen, welches vereinzelt arzneiliche Verwendung findet. Es ist chemisch nicht untersucht.

Gartentressenöl, Lepidiumöl. Durch Destillation der Gartentresse (*Lepidium sativum*) mit Wasser erhält man ein farbloses Del. 100 kg der frisch abgeblühten Pflanze geben eine Ausbeute von 115 g Del, welches nach A. W. Hofmann²) mit dem aus der Capucinerresse zu erhaltenden Tropäolumöl identisch ist.

¹) Ann. Chem. 227, 287.

²) Chem. Ges. Ber. 7, 1293.

Gaultheriaöl, f. Wintergrünöl.

Geraniumöl oder **Palmarosaöl**. Die Blätter des in Südfrankreich bei Grasse und Cannes und in der Türkei vielfach cultivirten *Geranium odoratissimum* liefern bei der Destillation mit Wasser das **Geraniumöl**, dieses ist farblos, zuweilen grünlich oder bräunlich, und letzteres wird als das vorzüglichste geschätzt; es riecht dem Rosenöle ähnlich und dient deshalb zum Verfälschen desselben, wird aber seinerseits auch mit Citronengrasöl verfälscht. Nach Baur soll das zum Verfälschen des Rosenöles dienende Geraniumöl nicht von *Geranium odoratissimum*, sondern von einem in Ostindien einheimischen *Andropogon* abstammen, da von ihm selbst aus *Geranium* dargestelltes Del durchaus anders roch.

Im Handel unterscheidet man zwei Sorten: afrikanisches oder französisches und ostindisches. Das letztere wird auch als **Gingergras-** oder **Palmarosaöl** bezeichnet, f. *Andropogonöl*. Die afrikanischen und französischen Oele stehen sechs- bis siebenmal höher im Preise als das ostindische.

Gingergrasöl, f. *Andropogonöl*.**Seliotropin**, f. Pfefferöl.

Hopfenöl. In den weiblichen Blüten des Hopfens (*Humulus Lupulus*), theils in den Blättern derselben, theils in dem gelben an ihnen haftenden mehligem Körper, dem Hopfenmehl oder Lupulin, ist ein Del enthalten, welches bei der Destillation mit Wasser übergeht, das Destillat ist schwach sauer und enthält Valeriansäure, während das Del neutral ist. Aus dem Hopfenmehl erhält man 2 Proc., aus den frischen Dolben 0,5 Proc. Del.

Das Del hat einen starken durchdringenden Geruch und scharfen brennenden Geschmack, 0,908 bis 0,910 spec. Gew., siedet zwischen 125 und 300°, es erstarrt noch nicht bei - 17°. Es besteht im Wesentlichen aus zwei verschiedenen Oelen, einem Terpen von der Zusammensetzung, $C_{10}H_{16}$, und einer sauerstoffhaltigen Verbindung, $C_{10}H_{18}O$, dem Borneol und anderen im Bergamott-, Cajuputöl u. a. vorkommenden Verbindungen isomer. Zerfällt sich mit schmelzendem Kali in Terpen, $C_{10}H_{16}$, kohlen-saures und valeriansaures Kalium. Es absorbiert trockenes Salzsäuregas, wird damit aber nicht fest. Sod reagirt in der Kälte wenig auf das Del, beim Erwärmen findet heftige Einwirkung statt. Es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. In Wasser ist es fast unlöslich, ertheilt aber dem Wasser seinen Geruch und Geschmack.

Hyssopöl, f. *Isopöl*.

Ingweröl. Durch Dampfdestillation der Wurzelknollen von *Zingiber officinale* erhält man 2 bis 2½ Proc. eines gelblichen Oeles, welches bei 246° siedet, stark den eigenthümlich aromatischen Geruch des Ingwers zeigt, brennend gewürzhaft schmeckt und bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid ein Terpen, $C_{10}H_{16}$,

liefert. Dem Oele ist von Papoušek¹⁾ die Formel $C_{30}H_{138}O_5$ oder $8C_{10}H_{16} \cdot 5H_2O$ gegeben, nach Demselben absorbiert es Salzsäure und bildet damit eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel $(C_{10}H_{16}HCl)_3 + C_{10}H_{16}$ auszudrücken ist. Nach neueren Untersuchungen von Thresh²⁾ besteht das Ingweröl zum größten Theile aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{24}$, oder Isomeren desselben, die zwischen 245 und 270° siedend, außerdem enthält es Terpen und Dryhydrationsproducte desselben.

Das Ingweröl findet Verwendung zur Darstellung von Ingwerliqueur, außerdem ist es Hauptbestandtheil eines amerikanischen Schmerz stillenden Mittels, des sogenannten *Pain expeller*.

Irisöl, **Beilchenwurzelöl**. Aus der Beilchenwurzel, dem Rhizom von *Iris florentina*, welche in Südfrankreich, Dalmatien und anderen Gegenden cultivirt wird, gewinnt man durch Dampfdestillation von 1000 Th. ½ bis ¾ Th. eines überaus kostbaren festen Oeles. Dasselbe besteht zum bei weitem größten Theile aus einem starren, geruchlosen Körper, dem das flüssige, lieblich duftende Del anhängt. Der feste Antheil ist früher als *Irisstearopten* bezeichnet, derselbe ist nach Flüdkiger³⁾ Myristinsäure. Das flüssige Del ist noch nicht untersucht. Das Irisöl steht im Preise dem Rosenöle etwa gleich. Es findet Verwendung in der Parfümerie zur Darstellung von Beilchenextracts und Beilchenpomaden.

Isopöl, **Hyssopöl**, **Isopöl** aus dem Kraute von *Hyssopus officinale* L., campherähnlich riechendes Del, ist ein Gemenge von sauerstoffhaltigen Oelen.

Jwarancusawurzelöl, f. *Andropogonöl*.**Justenöl**, f. *Birtheeröl*.

Kadeöl, emphyreumatisches Wachholberöl, wird durch trockene Destillation des Holzes von *Juniperus Oxycedrus*, einer harzreichen, strauchartigen Wachholberart, welche namentlich im südlichen Frankreich reichlich vorkommt, gewonnen. Im frischen Zustande ist es eine braungelbe, später dunkelbraune, in einer 2 mm dicken Schicht betrachtet völlig klare, durchsichtige, ölige Flüssigkeit, dicklich, schwach sauer reagirend, von mildem, nicht unangenehmem Theergeruch und brennendem bitterem Geschmack. Leichter als Wasser, in Wasser wenig löslich, in kaltem Alkohol unvollkommen, in Petroleumäther unter Abscheidung einer geringen Menge nicht flüssiger Substanz löslich, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Fuselöl.

Nach Hager erkennt man die Echtheit des Kadeöles an folgenden Merkmalen. 2 bis 3 ccm des Oeles mit 10 ccm Wasser in ein Reagirglas gebracht, müssen an der Oberfläche des Wassers schwimmen, ein Untersinken würde gewöhnlichen Holztheer nachweisen. Nach dem Erwärmen und kräftigem Durchschütteln ist die filtrirte wässrige Lösung farblos oder kaum gefärbt, reagirt

¹⁾ Ann. Chem. 84, 352.

²⁾ Hujemann u. Hilger, Pflanzenstoffe 423.

³⁾ Jahresber. d. Chem. 1876, 909.

sauer, reducirt beim Aufkochen Silber aus zugesetztem salpetersaurem Silber, die mit Ammoniak versetzte Lösung reducirt Silber schon in der Kälte; die wässrige Lösung reducirt in der Wärme alkalische Kupferoxydlösung. Das mit dem 3- bis 4fachen Volum 90 proc. Spiritus geschüttelte Del giebt eine trübe Mischung, welche beim Erwärmen klar und rein braun wird, nach dem Erkalten aber etwa die Hälfte des gelösten Oeles als braune dicke Flüssigkeit abscheidet. Das mit reinem Petroleumäther geschüttelte Del setzt nach einigen Stunden eine geringe Menge einer nicht flüssigen braunen Substanz ab. In Chloroform muß es vollständig löslich sein.

Kamillenöl. Man unterscheidet zwei verschiedene Arten Kamillenöl, das eine aus den Blumen der gewöhnlichen Kamille (*Matricaria Chamomilla*, *Chrysanthemum Chamomilla* L.), das andere aus den Blüthen der römischen Kamille (*Anthemis nobilis*), durch Destillation mit Wasser oder Dampf zu erhalten.

1. *Matricariaöl*, das ätherische Kamillenöl der Pharmakopöen, ist von tiefblauer Farbe, undurchsichtig, mit blauer Farbe in Alkohol löslich, bei gewöhnlicher Temperatur dicklich, wird bei -6° fest. Es entspricht nach den Analysen von Bornträger¹⁾ sehr nahezu der Zusammensetzung des Laurineencamphers. Nach Bizio²⁾ ist es ein Gemenge eines Terpens und eines Terpenhydrates, $5 C_{10}H_{16} \cdot 3 H_2O$. Die größte Ausbeute erhält man bei der Destillation frischer Blumen, diese liefern im trockenen Zustande etwas mehr als 0,1 Proc. an Del, ältere Blumen geben kaum die Hälfte. Das Del hat die Eigenschaft, sehr fest an Glaswandungen zu haften, wodurch bei der Gewinnung Verluste herbeigeführt werden, wenn man gläserne Florentiner Vorlagen zum Sammeln des Oeles verwendet; gegen Metall zeigt es solche Adhäsion nicht. Bei der Destillation geht gleichzeitig mit dem Kamillenöl ein zweites, aber leicht in Wasser lösliches, diesem durch Aether entziehbares Del über, dieses letztere hat andere Eigenschaften als das Kamillenöl und darf demselben nicht beigemischt werden.

Unter der Einwirkung von Luft und Licht verändert das Kamillenöl sich leicht, es verliert seine blaue Farbe, wird anfangs grün, dann braun und schmierig. Um diese Veränderungen zu verhüten, ist es in kleinen, möglichst gefüllten Gefäßen im Dunkeln zu verwahren.

Die blaue Farbe des Kamillenöls rührt nach Gladstone³⁾ von einem eigenthümlichen, sich auch im Wermuth- und Schafgarbenöl findenden Körper her, der bei der Destillation mit den letzten Fractionen bei 320° übergeht. Es ist als Coerulein oder Azulen bezeichnet. (Der von Baeyer⁴⁾ entdeckte, Coerulein genannte Farbstoff ist mit dem des Kamillenöles nicht zu verwechseln.) Dasselbe ist noch nicht rein dargestellt. Es wird von Natrium nicht angegriffen, aber bei der Destillation in eine harzartige Masse verwandelt. Es löst sich in Aether, Benzol, Alkohol, ätherischen Oelen;

enthält keinen Schwefel, liefert aber beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak. Durch Säuren und Alkalien wird seine Farbe in Grün umgewandelt.

Nach Kachler¹⁾ beginnt das *Matricariaöl* bei 105° zu siedeln, der Siedepunkt steigt rasch bis auf 255° , bei dieser Temperatur zeigen die Dämpfe des siedenden Oeles eine prächtig tiefblaue Farbe und condensiren sich zu einem tiefblau gefärbten, etwas dickflüssigen Oele, bei 295° destillirt noch ein blaues Del, welches noch viel dickflüssiger als das vorige ist. Bei noch höherer Temperatur werden die Dämpfe violett, liefern aber bei der Abkühlung blaues dickliches Del, zuletzt bleibt in der Retorte ein brauner, beim Erkalten pechartig werdender Theer zurück. Sämmtliche Fractionen enthalten eine geringe Menge Caprinsäure, die ihnen durch Behandeln mit verdünntem Kali entzogen werden kann. Bei der Destillation der Kamillenblüthen mit Wasser reagirt das übergegangene Wasser ebenfalls sauer, es enthält aber keine Caprinsäure, sondern Propionsäure.

Die vereinigten ersten Theile des Destillates geben bei wiederholter Rectification ein zwischen 150 bis 165° siedendes farbloses Del von aromatischem Kamillengeruche von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, also isomer mit dem Campher.

Die blauen Oele haben keinen constanten Siedepunkt. Scheidet man die zwischen 270 bis 300° übergehende Fraction aus, so zeigt diese die schön lasurblaue Farbe der ammoniakalischen Kupferlösungen und hat einen angenehmen, milden Geruch, eine Consistenz ähnlich wie die der fetten Oele. Dieser Theil des Oeles hat dieselbe Zusammensetzung wie der bei 150 bis 165° siedende Theil, aber wahrscheinlich ein zwei- bis dreimal höheres Molekulargewicht, ist also dem Campher polymer. Durch Behandlung mit Kalium läßt sich dem blauen Oele der Sauerstoffgehalt entziehen, es wird dabei ein Terpen gebildet, welches nach seiner Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel $C_{20}H_{32}$ entspricht. Bei Behandlung des blauen Oeles mit Phosphorsäureanhydrid erhält man durch Wasserentziehung ein farbloses, kräuterartig riechendes Del von der Formel $(C_{10}H_{14})_n$.

In allen seinen Eigenschaften stimmt der blaue Theil des Kamillenöles überein mit einem Oele, welches Mößner²⁾ neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Galbanumharzes erhielt.

2. *Anthemisöl*, das Del der römischen Kamille, ist grün. Es beginnt bei 160° zu destilliren, der Siedepunkt steigt bald auf 180 bis 190° , bei welcher Temperatur etwa zwei Drittel des Oeles übergehen, zuletzt steigt der Siedepunkt durch die Anwesenheit eines harzigen Körpers bis auf 210° . Nach älteren Untersuchungen von Gerhardt³⁾ enthält das Del, neben einem Terpen, den Aldehyd der Angelicasäure. Demarcay⁴⁾ fand dagegen keinen aldehydartigen Körper, es ist das Del vielmehr eine Mischung von verschiedenen zusammengefügten Aethern, unter denen die der Valeriansäure und der Angelicasäure und des Butylalkohols und Amylalko-

¹⁾ Ann. Chem. 49, 244.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1861, 681.

³⁾ Jahresber. d. Chem. 1863.

⁴⁾ Chem. Ges. Ber. 4, 556.

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 4, 36.

²⁾ Ann. Chem. 119, 257.

³⁾ Ann. Chem. 67, 235.

⁴⁾ Jahresber. d. Chem. 1873, 865.

hols die Hauptmasse ausmachen. Die Angaben von Demarçay über die ätherartige Beschaffenheit des römischen Kamillenöles wurden von Fittig, Kopp u. Köbig¹⁾ bestätigt, aber vielfach erweitert. Nach denselben enthält es weder ein Terpen, sondern ist ein Gemisch von wenig Isobuttersäure-Isobutyläther nebst Angelicasäure-Isobutyläther, Angelicasäure- und Tiglinsäure-Amyläther, Angelicasäure- und Tiglinsäureäther eines neuen Hexylalkohols, C₆H₁₄O, und denselben Säureäthern eines neuen, als Anthemol bezeichneten Terpenalkohols, C₁₀H₁₈OH. Die Angelicasäure, C₉H₇OOH, und die ihr isomere Tiglinsäure gehören der Delsäurereihe an. Sie unterscheiden sich folgendermaßen: Die Angelicasäure schmilzt zwischen 45 bis 45,5°, siedet bei 185°, ihr Kalksalz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, erwärmt man aber eine concentrirte Lösung auf 60 bis 70°, so scheidet sich das bei dieser Temperatur schwer lösliche Salz ab. Die Tiglinsäure schmilzt bei 64,5°, siedet bei 198,5°, ihr Kalksalz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich. Beide Säuren krystallisiren im reinen Zustande leicht, im Gemenge bleiben sie aber flüssig. Das Verhalten der Kalksalze gewährt die Möglichkeit einer leichten Trennung. Die Angelicasäure geht bei anhaltendem Erwärmen für sich langsam, rascher unter Mitwirkung von Schwefelsäure in Tiglinsäure über.

Kirschlorbeeröl. Die Blätter von *Prunus Laurocerasus* enthalten nach Lehmann²⁾ ein dem Amygdalin der bitteren Mandeln (s. Bittermandelöl) ähnliches, aber nicht mit diesem identisches, nicht krystallisirendes, sondern amorphes Glucosid, C₄₀H₅₃N₂O₂₃, das *Laurocerafin*. Dieses wird durch Fermentwirkung in einen nicht krystallisirbaren Zucker, Benzaldehyd und Blausäure gespalten. Das Del wird wie das Bittermandelöl gewonnen. Es ist diesem sehr ähnlich, unterscheidet sich aber im Geruch von demselben.

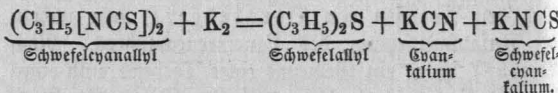
Knoblauchöl, Zwiebelöl, kommt in einer Reihe von verschiedenen Pflanzen theils fertig gebildet vor, theils entsteht es bei der Maceration derselben durch Einwirkung eines hydrolytischen Ferments. Fertig gebildet ist es in den Zwiebeln des Knoblauchs, *Allium sativum*, und im Saft der Zwiebeln von *Allium cepa* enthalten. Bei Maceration wird es im Kraute von *Alliaria officinalis*, im Samen von *Tlaspi arvense*, im Kraut und Samen von *Iberis amara*, im Samen von *Capsella Bursi pastoris*, *Raphanus Raphanistrum*, *Sisymbrium nasturtium* neben wechselnden Mengen von Senföl gebildet. In größter Menge und rein erhält man es durch Destillation der zerkleinerten Zwiebeln von *Allium sativum*, man gewinnt dabei von 100 kg Zwiebeln 200 bis 250 g rohes Del, von dem noch eine große Menge in dem mit übergegangenem Wasser gelöst bleibt. Das rohe Del ist schwerer als Wasser, von brauner Farbe und unerträglichem Knoblauchgeruch. Für sich ist das rohe Del nicht destillirbar, es beginnt bei 150° zu sieden, zerfällt sich aber dabei unter Entwicklung stinkender Gase

und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Mit Wasser gemischt läßt es sich im Dampfstrome, oder mit gesättigter Kochsalzlösung über freiem Feuer rectificiren, wobei etwa der dritte Theil des Oeles als dicke schwarze Masse zurückbleibt. Das rectificirte Del ist wenig gefärbt, hellgelblich oder farblos, von nicht so penetrantem Geruche wie das rohe Del.

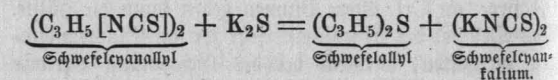
Es besteht zum ganz überwiegenden Theile aus Schwefelallyl, (C₃H₅)₂S, gemengt mit wenig Allyloxyd und einer höheren Schwefelungsstufe (Wertheim¹⁾). Die beiden letzteren kann man entfernen, wenn man das mittelst geschmolzenem Chlorcalcium wasserfrei gemachte rectificirte Del mit metallischem Kalium oder Natrium so lange behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist und dann rectificirt. Es geht dabei das reine Del bei 140° über und bildet so eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewichte als Wasser.

Mit der Erkenntniß der Constitution des Oeles waren verschiedene Wege zu seiner künstlichen Bildung gewiesen. So bildet es sich:

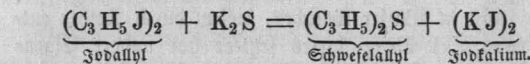
Wenn Schwefelcyanallyl, C₃H₅(NCS), mit Kalium behandelt wird:



Oder wenn Schwefelcyanallyl mit trockenem einfachschwefelkalium auf 120° erwärmt wird (Wertheim):



Oder bei der Zersetzung von Jodallyl oder Bromallyl mit einfachschwefelkalium (Cahours u. A. W. Hofmann²⁾, Tollens³⁾):



Das Knoblauchöl giebt charakteristische Verbindungen mit verschiedenen Metallsalzen: Platinchlorid, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber. Sie entstehen, indem man weingeistige Lösungen des Oeles mit alkoholischen Lösungen der Salze mischt. Die Platinverbindung ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Es scheint eine Verbindung von Schwefelallyl-Schwefelplatin mit Chlorplatin-Chlorallyl zu sein. Letzteres wird durch Behandeln mit Schwefelammonium ausgezogen, wobei die braune Schwefelverbindung, (C₃H₅)₂S.PtS₂, zurückbleibt. Quecksilberchlorid giebt einen weißen Niederschlag von der Zusammensetzung 2(C₃H₅Cl.HgCl₂) + (C₃H₅)₂S.2HgS. Salpetersaures Silber giebt einen weißen Niederschlag, in siedendem Wasser löslich, woraus die Verbindung (C₃H₅)₂S.(AgNO₃)₂ krystallirt (Wertheim; Ludwig⁴⁾).

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 9, 1195; 10, 513; Ann. Chem. 195, 79.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1874, 887.

¹⁾ Ann. Chem. 51, 289; 55, 297.

²⁾ Ann. Chem. 102, 291.

³⁾ Ann. Chem. 156, 158.

⁴⁾ Ann. Chem. 139, 121.

Krauseminzöl, f. Menthaöle.

Kümmelöl. Man unterscheidet zwei Sorten: gewöhnliches Kümmelöl von *Carum Carvi* und Römischkümmelöl von *Cuminum Cyminum*, beide sind gänzlich verschieden.

1. Gewöhnliches Kümmelöl, *Oleum Carvi*. In technischer Beziehung eines der wichtigsten Oele, welches in Deutschland in größten Mengen producirt wird. Der Hauptfabrikationsort ist Leipzig, welches jährlich 40- bis 50 000 kg dieses Oeles liefert. Die Darstellung geschieht in den größeren Fabriken, so namentlich bei Schimmel u. Co., in den Riesenanparaten, welche 2500 kg Kümmelsamen auf einmal aufnehmen können. Die Dampfdestillation dieses Quantum erfordert 6 bis 8 Stunden. Die verbleibenden Rückstände bilden ein sehr geschätztes Futtermittel, besonders für Milchvieh.

Das vorzüglichste Rohmaterial zur Darstellung des Kümmelöles ist der holländische Kümmel, welcher 5 bis 6 Proc. eines sehr aromatischen Oeles liefert. Eine geringere Ausbeute, 3 bis 4 Proc., giebt der in Deutschland aus holländischem Samen gebaute Kümmel, doch ist dieses Del von vorzüglicher Qualität. Der Wiesenkümmel, welcher von Ostpreußen und Finnland in großen Mengen in den Handel gebracht wird, giebt sehr wechselnde Mengen, 4 bis 7 Proc., eines Oeles von geringerer Güte. Das Kümmelprenöl, aus dem Kraute destillirt, ist eine sehr geringwerthige Sorte, häufig besteht es aus Mischungen von Terpentinöl mit Kümmelöl.

Es besteht aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, Carven, spec. Gew. 0,870 und aus Carvol, $C_{10}H_{14}O$, spec. Gew. 0,960 (flüchtiger). Je reicher das Del an letzterem ist, um so höher ist sein specifisches Gewicht, gutes Kümmelöl muß 0,900 bis 0,910 spec. Gew. haben. Das Carven ist völlig identisch mit dem Hesperiden, in reinem Zustande zeigt es auch den Citronengeruch dieses Terpens (s. Aurantiöle), (Wallach²).

Das Carvol ist der eigentliche Träger des Aromas, der Werth des Kümmelöles hängt ausschließlich von seinem Carvolgehalte ab. Letzterer beträgt bei den besseren Kümmelölsorten 45 bis 50 Proc., die geringeren Qualitäten enthalten gewöhnlich nur 40 bis 42 Proc. Das Carvol ist eine bei 225° siedende Flüssigkeit, isomer dem Thymol (s. Ajowanöl). Durch Behandeln mit wenig glasiger Phosphorsäure geht es unter starker Wärmenentwicklung in das ihm isomere Carvacrol über (Kekulé u. Fleischer³). Das Carvacrol ist Methylpropylphenol, $C_6H_5(CH_3)(C_3H_7)(OH)$, es entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Campher (s. d.), findet sich außerdem in den Driganumölen, deren Hauptbestandtheil es ausmacht (s. d.).

Das Carvol kommt außer dem Kümmelöle auch im Dillöle und Krauseminzöle vor. Das aus letzterem abgetriebene Carvol unterscheidet sich durch seine optischen Eigenschaften von denen des Kümmel- und Dillöles.

Das Drehungsvermögen des Krauseminzcarvols ist $\alpha_D = 62,46$, während das des Kümmel- und Dillöles ebenso stark nach rechts dreht (M. Beyer¹).

Uebergießt man Carvol mit dem gleichen Volum Alkohol, welcher vorher mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigt ist, so erwärmt sich die Mischung beim Umschütteln und erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei von Schwefelwasserstoffcarvol, $C_{10}H_{14}O \cdot H_2S$, wird dieses anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt, so geht es in Thiocarvol, $(C_{10}H_{14}S)_2 \cdot H_2S$, über (Barrentrapp²). Durch alkoholisches Kali wird aus beiden unverändertes Carvol abgetrieben.

Beim Erwärmen von Carvoldampf mit Zinkstaub entsteht Chymol, $C_{10}H_{14}$ (Arnold³). Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Carvol entsteht das dem Camphoroxim (s. Campher) entsprechende Carvoxim, $C_{10}H_{14}N(OH)$, als ölige, zu weißen Krystallen erstarrende Masse. Vermischt man eine alkoholische Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin, dargestellt durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf eine Lösung von Anilin in Salzsäure und Reduction des entstandenen Diazobenzolchlorids mit schwefligsaurem Natrium (Fischer⁴), so scheiden sich nach wenigen Minuten feine weiße Nadeln von Carvophenylhydrazin, $C_{10}H_{14}N \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus (Goldschmidt⁵). Durch diese Reactionen wird es sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Carvol sein Sauerstoffatom nicht, wie bislang vielfach angenommen ist, in einer dem Aethylenoxyd ähnlichen Bindung enthalte, sondern daß es, wie von Kekulé⁶ behauptet, eine dem Campher entsprechende Verbindung sei. Hiernach würde ihm die Formel $CH_3 \cdot C \begin{Bmatrix} CH - CH \\ CO - CH_2 \end{Bmatrix} C \cdot C_3H_7$ zukommen.

Das Kümmelöl, in neuerer Zeit auch vielfach das reine Carvol, findet ausgebehnteste Verwendung in der Liqueurfabrikation, auch dient es zum Parfümiren der sogenannten Windsorseife, sowie als Medicament.

2. Römisch-Kümmelöl, *Oleum Cumini*. Durch Destillation der Samen von *Cuminum Cyminum* wird etwa $\frac{1}{3}$ Proc. eines bläsgelben, häufig grünlichen Oeles von 0,93 bis 0,97 spec. Gew. erhalten. Es besteht aus Chymol und Cuminol. Letzteres, $C_{10}H_{12}O$, ist Isopropylbenzaldehyd, $C_6H_4[CH(CH_3)]COH$.

Zur Trennung beider destillirt man das Del und fängt den unter 190° übergehenden Theil gefondert auf. Hierin ist der größte Theil des Chymols nebst wenig Cuminol enthalten. Das Destillat rectificirt man über schmelzendes Kalihydrat, wodurch alles beigemengte Cuminol in Cuminsäure übergeführt wird, während reines Chymol als farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,857 spec. Gew. und 171° Siedepunkt übergeht.

Den über 190° destillirenden Theil des Oeles schüttelt man mit seinem zwei- bis dreifachen Volum einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem

¹) Chem. Ges. Ber. 16, 1387.

²) Handwörterbuch der Chemie (1. Aufl.) 4, 686.

³) Chem. Ges. Ber. 1, 203.

⁴) Ann. Chem. 190, 78.

⁵) Ber. Chem. Ges. 17, 1577.

⁶) Ber. Chem. Ges. 6, 933.

¹) Chem. Ges. Ber. 17 (Ref.), 358.

²) Ann. Chem. 227, 291.

³) Ber. Chem. Ges. 6, 1088.

Natrium, wobei das Cuminal, wie alle Aldehyde, zu einer krystallinischen Verbindung erstarrt. Diese wird filtrirt, zwischen Fließpapier wiederholt gepreßt und dann mit kohlen-saurem Natrium destillirt, wobei das Cuminal aus der Verbindung abgeschieden wird und mit den Wasserdämpfen übergeht. So bildet es ein farbloses oder gelbliches Del von 0,973 spec. Gew., es siedet bei 220°. Bei Zutritt der Luft nimmt es, wie das Bittermandelöl, Sauerstoff auf und verwandelt sich in Cuminsäure; die gleiche Umwandlung erfährt es durch Erhitzen mit Kalihydrat.

Lavendelöl, *Lavandula vera* und *angustifolia*, enthält in den Blüten ein ätherisches Del von sehr angenehmem Geruche, zu dessen Entwicklung das englische Klima am geeignetsten zu sein scheint, indem es nirgends von solcher Güte erzielt wird, wie gerade dort. Ausgedehnte Anpflanzungen sind in Surrey und Hitchin in Hertfordshire; auch Frankreich liefert Lavendel, der sogenannte Alpenlavendel ist auch gut, steht dem englischen aber bedeutend nach. Die echte Lavendelpflanze, *L. vera*, welche ursprünglich in Persien, der Verberei, auf den canarischen Inseln und im südlichen Europa einheimisch ist, soll durch Verpflanzen nach England, durch die sorgfältige Pflege und den günstigen Boden eine solche Veredelung erfahren haben, daß das dort gewonnene Del viel wohlriechender ist, als das von der in ihrem Vaterlande producirtten Pflanze dargestellte. Der Boden bei Mitcham und Hitchin soll sich vorzugsweise für die Cultur dieser Pflanze eignen.

Während man früher für die Gewinnung des Oeles Blüten und Stengel zusammen der Destillation unterwarf, ist man jetzt davon abgekommen, nachdem S. Perks, zur Zeit der Darstellung des besten Lavendelöles, gefunden hat, daß die Stengel nur wenig und schlechtes Del geben; er wendet die Blüten allein an und erzielt dadurch ein in jeder Hinsicht besseres Product, vermittelt dessen er ein Lavendelöl darstellt, wie es bis dahin nicht vorgekommen ist. Von 100 kg Blüten gewinnt man 1,800 bis 2 kg Del, oder von einer guten Ernte pro Hectar 17 bis 20 Liter.

Das echte englische Del ist farblos, leicht beweglich, hat ein spec. Gew. 0,876 bis 0,880 und löst sich in 5 Th. Weingeist von 0,894 spec. Gew. vollständig. Weniger gut ist das französische, Lavande des Alpes, bedeutend schlechter das Spiköl oder Spiklavendelöl von *Lavandula spica*. Alle diese Oele sind sehr empfindlich gegen Licht und Luft, unter deren Einflüsse sie einen terpenartigen Geruch annehmen und ozonisirt werden, weshalb sie in gut verschlossenen Gefäßen und im Dunkeln aufzubewahren sind. Die geringen Sorten dienen zum Parfümiren von Seifen, Oelen und Pomaden, die besten allein zur Darstellung der Lavendeleffenz und des Lavendelwassers. Es besteht aus Terpenhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot 3H_2O$. Es absorbiert große Mengen von Chlorwasserstoffsäure. Beim Erhitzen mit Chloralkal oder unterbromigsaurem Kalk liefert es Chloroform, resp. Bromoform. Mit Jod verpufft es.

Im Handel kommt das Del theils mit Weingeist, theils mit Terpeninöl verfälscht vor. Bei einem Gehalte an Terpeninöl wird das mit 5 Th. Alkohol 0,894

spec. Gew. gemischte Del keine klare Lösung geben. Eine Beimischung von Alkohol erkennt man an dem Klebrigwerden von mit dem Oele geschütteltem Tannin.

Lemongrasöl, s. *Andropogonöle*.

Licariöl, s. *Linaloöl*.

Limettöl, s. *Aurantienöle*.

Linaloöl, *Licariöl*, wird theils in Mexiko, theils in Cayenne aus dem Holze der weißen Ceder (*Bois de rose femelle*) *Licaria canali* gewonnen. Das Del ist dünnflüssig, riecht angenehm, an Rosen erinnernd, wird bei -20° noch nicht fest, spec. Gew. 0,868 bei 15° , nach dem Entwässern mit Chlorcalcium destillirt es fast in seiner Gesamtmenge bei 198° . Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Brom, Jod, Schwefelsäure, Salpetersäure wirken heftig auf das Del. Mit trockener Salzsäure liefert es ein Chlorhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, letzteres giebt beim Destilliren mit Kalihydrat ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, welches als *Licaren* bezeichnet ist (*Morin*¹⁾.

Das Linaloöl wird in der Parfümerie, namentlich zur Darstellung von Maiblumenessenz, verwandt.

Löffelkrantöl. Beim Destilliren des frischen Krautes von *Cochlearia officinalis* erhält man ein gelbliches Del von scharfem durchdringendem Geruch, welches zwischen 158 und 165° siedet, von dem der größere Theil einen constanten Siedepunkt von 159 bis 160° hat. Es hat die Zusammensetzung $C_4H_9 \left. \begin{array}{l} \\ CS \end{array} \right\} N$ und gehört der Senfölsreihe an. Nach A. W. Hofmann's²⁾ Untersuchungen ist es das Isosulfocyanat des Methyläthylcarbinols oder des secundären Butylalkohols, also $CH(CH_3)(C_2H_5) \left. \begin{array}{l} \\ CS \end{array} \right\} N$, und kann synthetisch aus dem secundären Butylalkohol dargestellt werden. Wir werden beim Senföle auf diese ganze Gruppe zurückkommen.

Lorbeeröl. In den Früchten des Lorbeerbaumes (*Laurus nobilis*) findet sich ein Del, welches durch Dampfdestillation der zerquetschten Beeren gewonnen wird. Das Del, schwach gelb, nach dem Rectificiren farblos, von 0,914 spec. Gew., beginnt bei 120° zu erstarrten und wird bei niederen Temperaturen ganz fest. Es ist nach Gladstone³⁾ ein Gemenge eines bei 171° siedenden Terpens, $C_{10}H_{16}$, mit Eugenol, s. Nelkenöl.

Nach Blas⁴⁾ enthält das Lorbeeröl jedoch kein Eugenol, sondern ist ein Gemisch von zwei Terpenen, $C_{10}H_{16}$, von 164° Siedepunkt, 0,908 spec. Gew. und $C_{15}H_{24}$, von 250° Siedepunkt, 0,925 spec. Gew., mit Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$.

Macisöl, *Muscablüthöl*, wird namentlich in Ostindien, auf den Molukken, in China durch Destillation

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1881, 1026; 1882, 1181.

²⁾ Chem. Ges. Ber. 7, 508.

³⁾ Jahresber. d. Chem. 1863, 545.

⁴⁾ Ann. Chem. 134, 1.

der frischen Muscatblüthe, der Samenschale der Frucht des Muscatbaumes (*Myristica moschata*), der auf den Banda-Inseln wild wächst, aber namentlich bei Singapore und an anderen Orten vielfach cultivirt wird. Das echte Del hat einen weit lieblicheren Geruch als das in Europa aus der trockenen Muscatblüthe destillirte. Letztere liefert eine Ausbeute von 4 bis 8 Proc. Del. Die verschiedene Ausbeute wird dadurch bedingt, daß die Chinesen sehr häufig die Blüthe in Alkohol zur Gewinnung eines Parfüms digeriren und den Rückstand dann erst in den Handel bringen.

Das rectificirte Del ist wasserhell, älteres gelblich gefärbt, frisch dünnflüssig, später dickflüssig werdend. Spec. Gew. 0,870 bis 0,930. In der Kälte scheidet es Stearopten ab. Es besteht aus einem Gemenge von Terpen, $C_{10}H_{16}$, und sauerstoffhaltigen Oelen (Wright¹).

Majoranöl. Durch Destillation des Krautes von *Origanum Majorana* gewinnt man ein dünnflüssiges, gelbliches Del von 0,890 bis 0,910 spec. Gew., welches mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar ist, fast constant bei 163° siedet und bei -15° ein Stearopten abscheidet; es enthält geringe Mengen von Sauerstoff. Bei längerer Aufbewahrung in unvollkommen verschlossenen Gefäßen scheiden sich weiße harte Krystalle ab, welche bei höherer Temperatur schmelzen und unverändert sublimiren. Nach Mulder's Untersuchungen sollen sie nach der Formel $C_{14}H_{20}O_5$ zusammengesetzt sein.

Nach Beilstein und Wiegand²) besteht das Majoranöl aus einem bei 178° siedenden Terpen, welches mit Salzsäure eine flüssige Verbindung, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, bildet und einem bei 200 bis 220° siedenden Terpenhydrat, $C_{15}H_{24} \cdot H_2O$, welches beim Kochen mit Natrium nicht zersetzt wird.

Mandarinöl, f. Aurantieenöl.

Maticool. Die Maticoblätter von *Piper angustifolium* geben 2 bis 3 Proc. eines über 200° siedenden Oeles. Dasselbe enthält einen krystallinischen Körper, den Maticocampher, $C_{10}H_{20}O$, derselbe schmilzt bei 94° , ist ohne Geruch und Geschmack, seine Constitution ist noch nicht erforscht. Das Maticool dient als Arzneimittel.

Matricariaöl, f. Kamillenöl.

Melissenöl, indisches, f. Andropogonöl.

Menthaöl. Die Gattung *Mentha* liefert dem Handel drei wesentlich von einander verschiedene ätherische Oele: das Krauseminzöl von *Mentha viridis*, das Pfefferminzöl von *Mentha piperata* und das Poleyöl von *Mentha Pulegium*.

1. Krauseminzöl. Man unterscheidet im Handel deutsches und amerikanisches Krauseminzöl, doch zeigen beide Sorten keine wesentlichen Verschiedenheiten. Das Del hat 0,910 bis 0,930 spec. Gew., beginnt bei

170° zu siedend, der größte Theil geht jedoch erst bei mehr als 200° über. Es enthält ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, und einen dem Carvol isomeren und diesem höchst ähnlichen Körper, $C_{10}H_{14}O$, das Krauseminzcarvol. Dieses Carvol ist in seinen Eigenschaften, specifischem Gewichte, Siedepunkte, Bildung einer Schwefelwasserstoffverbindung, Umwandlungsfähigkeit in Carvacrol, dem Carvol des Kümmelöles ganz gleich, es unterscheidet sich von diesem nur durch einen total verschiedenen Geruch und durch entgegengesetztes Drehungsvermögen (vergl. Kümmelöl). Es scheint daher, daß diese beiden Carvole zwar chemisch identisch, aber optisch isomer sind, ähnlich wie die beiden Weinsäuren.

2. Pfefferminzöl. Die dieses Del liefernde Pflanze, *Mentha piperata*, kommt wild vor, sie wird aber behufs der Delgewinnung im großen Maßstabe in England bei Cambridge und bei Mitcham, und in Amerika in den Staaten Newyork und Ohio, sowie in Michigan cultivirt, in Nordamerika werden jährlich durchschnittlich 1200 ha damit bebaut. Man stellt dort die Pflanzen in enge Reihen in genügendem Abstände, um sie bearbeiten und von Unkraut säubern zu können. Die Ernte findet in Nordamerika Ende August statt, die Pflanzen werden dann abgeschnitten und in kleinen Haufen auf dem Felde getrocknet. Die erste jährige Ernte fällt am reichsten aus, doch läßt man die Pflanzen gewöhnlich fünfjährig werden.

Man nimmt die Destillation meist in einem großen, hölzernen Bottich vor, in welchem die Pflanzen fest eingestampft werden, die Erhitzung erfolgt durch direct einströmenden Dampf. Man erhält dabei von der Ernte eines Hektars durchschnittlich 7,5 kg Del.

Im Handel unterscheidet man englisches, deutsches, amerikanisches und japanisches Del, das englische, und von diesem vor allem das Mitchamöl, ist am höchsten geschätzt, dem Mitchamöl sehr nahe steht das Cambridgeöl, beide werden doppelt so theuer bezahlt, als die besten amerikanischen und deutschen Oele; von den amerikanischen erfreuen sich die Marken Frikische Brothers, H. G. Hotchkiss und Hale und Parrhall des besten Rufes, andere amerikanische Oele sind sehr häufig verfälscht.

Das rohe Del ist gelblich bis grünlich, rectificirt wasserhell, dünnflüssig, von starkem, aber angenehmem Geruch, altes Del wird dicklich und reagirt dann sauer. Das specifische Gewicht des rectificirten Oeles ist 0,900 bis 0,920, es siedet zwischen 188 und 193° . In der Luft nimmt es Sauerstoff auf und wird ozonisirt. Es löst sich in gleichen Theilen Weingeist. Beim Gefrierpunkte des Wassers erstarrt es zum größten Theile, manche Sorten bedürfen jedoch einer weit stärkeren Abkühlung, um fest zu werden, aus diesen erhält man das Stearopten, wenn man das Del ohne Zusatz von Wasser rectificirt und das letzte Drittel für sich auffängt, dieses scheidet dann schon bei etwas niedriger Temperatur Krystalle ab.

Der flüssige Theil des Pfefferminzöles besteht theils aus Terpenen, $C_{10}H_{16}$, und Isomeren und Polymeren desselben, theils aus noch nicht näher untersuchten sauerstoffhaltigen Verbindungen, wahrscheinlich $C_{10}H_{18}O$. Der feste Theil des Oeles, Pfefferminzcampher,

¹) Jahresber. d. Chem. 1873, 369.

²) Chem. Ges. Ber. 15, 2855.

Menthol, $C_{10}H_{18}(OH)$, ist ein schön krystallisirter, farbloser Körper, von intensivem Pfefferminzgeruch, es schmilzt bei 42° , ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig, siedet bei 212° (Atkinson u. Yoshida¹⁾, Beckett u. Wright²⁾. Das Menthol verhält sich wie ein Alkohol und zwar, nach Menshutkin³⁾, wie ein secundärer. Mit Säuren, Essigsäure, Butter-säure, Chlorwasserstoffsäure bildet er bei höherer Temperatur zusammengesetzte Aether (Oppenheim⁴⁾, durch Einwirkung von Jodphosphor oder Bromphosphor entstehen die entsprechenden Jod-, resp. Bromverbindungen des Menthyläthers (Oppenheim⁵⁾). Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht es in Menthon, $C_{10}H_{18}O$, über, welches bei $206,3^{\circ}$ siedet und das specifische Drehungsvermögen $\alpha_D = +21^{\circ}$ hat, es verbindet sich nicht mit saurem schwefligsaurem Alkali und wird durch Behandeln mit Natrium in Menthol zurück verwandelt (Atkinson u. Yoshida⁶⁾). Das Menthon verhält sich daher zum Menthol wie das Bornol zum Campher. Bei Einwirkung von wasserfreiem Chlorzink auf Menthol entsteht Menthen, $C_{10}H_{18}$.

Das Menthol findet sich in allen Pfefferminzölen, am reichlichsten im japanischen, welches 50 bis 55 Proc. davon enthält, auch das Mitchamöl ist reich daran, es enthält oft 40 bis 45 Proc., im amerikanischen Oele finden sich nur 20 bis 25 Proc. Das Menthol findet in neuerer Zeit umfangreiche Verwendung zur Herstellung der sogenannten Migränestifte. Das Pfefferminzöl hat zahlreiche Anwendungen: in der Liqueurfabrikation, Parfümerie, Kuchenbäckerei, Pharmacie.

Zum Nachweis von Verfälschungen dient zunächst die Löslichkeit in Alkohol. Entsteht beim Vermischen mit gleichviel Weingeist von 90 Proc. nicht eine klare Lösung, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Terpentinöl oder anderen schwer in Weingeist löslichen Oelen vor. Zur weiteren Prüfung dient die Hager'sche Schwefelsäure-Weingeistprobe (S. 73). Nach Hager mischt sich Sassafrasöl mit der Schwefelsäure unter Erhitzung, aber ohne Dämpfe auszustößen. Die Mischung ist schwarzroth, nach dem Vermischen mit Weingeist dunkelkirchroth, bei starker Verdünnung klar und dunkelroth. Bei gleicher Behandlung des Pfefferminzöles ist die Mischung mit Schwefelsäure gelblichroth, nach dem Vermischen mit Weingeist mehr oder weniger trübe, blaßgelblichroth oder himbeerroth, nach dem Aufkochen klarer werdend und licht himbeerroth bis johannesbeerroth. Bei einem Zusatz von 2 Proc. Sassafrasöl ist die weingeistige Verdünnung, besonders nach dem Aufkochen, dunkelroth. Eine Verfälschung mit ätherischem Copaivaböl, die nach St. Martin häufig vorkommen soll, erkennt man, indem man das Oel mit concentrirter Salpetersäure vorsichtig bis zum Sieden erwärmt. Bei stattgefundenener Verfälschung wird das Oel beim Erkalten dicklich, in Folge einer Verharzung des Copaivaböls, reines

Pfefferminzöl bleibt dünnflüssig und färbt sich kastanienbraun.

3. Poleyöl, wird im südlichen Frankreich und in Spanien durch Destillation des Krautes von Mentha Pulegium gewonnen. Es riecht pfefferminzähnlich, siedet zwischen 183 bis 188° , hat 0,927 spec. Gew. Sein Hauptbestandtheil soll der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ entsprechen. Es enthält weder Menthol, noch Carvol.

Mirbanöl, Künstliches Bittermandelöl, Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$. Der dem Bittermandelöl ähnliche Geruch des Nitrobenzols hat die Verwendung des theuren Bittermandelöles sehr verringert, so daß man es jetzt in der Parfümerie, namentlich bei der Darstellung der sogenannten Mandelseifen, durch das weit billigere Nitrobenzol ersetzt. Die Darstellung desselben findet sich im Art. Anilin- und sonstige Theerfarbstoffe. Hier kommen jedoch einige weitere Momente in Betracht. In der Anilinfarbenfabrikation bedarf man keines reinen Nitrobenzols, es ist vielmehr ein gewisser Gehalt an Nitrotoluol erwünscht, ja erforderlich. Für Parfümeriezwecke ist ein solches unreines Nitrobenzol dagegen nicht verwendbar, da das Nitrotoluol einen wenig angenehmen Geruch hat. Es ist daher, da wo Nitrobenzol das Bittermandelöl ersetzen soll, vor allen Dingen nöthig, ein ganz reines Benzol zu verwenden.

Zu dem Behufe wird das rohe, zwischen 80 und 100° siedende Benzol des Handels so lange wiederholter Rectification unterworfen, unter jedesmaliger Beseitigung des ersten und letzten Siedepunkt constant bei 80 bis 81° bleibt, welches vom ersten bis zum letzten Tropfen bei dieser Temperatur übergeht. Je größere Sorgfalt man hierauf verwendet, um so wohlriechender wird das Product werden. Will man eine hochfeine Qualität erzielen, so thut man wohl, das Benzol bei Winterkälte erstarren zu lassen und es bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur dem Druck der hydraulischen Presse auszufsetzen. Etwa dem Benzol noch beigemengte fremde Kohlenwasserstoffe bleiben beim Gefrierpunkte flüssig und können dann abgepreßt werden.

Das genügend gereinigte Benzol wird nitriert, wobei man die Operation im eisernen Gefäße vornimmt und den Zufluß der Säuren so regulirt, daß die für eine gegebene Quantität Benzol erforderliche Menge von Säure im Verlauf von 12 Stunden zuläuft. Das Gemisch wird dann noch weitere 12 Stunden durch ein Rührwerk in Bewegung erhalten, worauf man zuerst unten die Schwefelsäure (die vortheilhaften Absatz an Düngersfabriken zur Bereitung der Superphosphate findet) abzieht und alsdann das säurehaltige Nitrobenzol in thönernen cylindrischen Gefäßen mit oft erneuertem Wasser wäscht und das rohe Nitrobenzol rectificirt.

Das Nitrobenzol siedet bei 213° , es läßt sich aber für sich nicht destilliren, da es sich bei längerem Erhitzen, oft unter Explosion zerlegt. Man destillirt daher mit Wasser im Schimmel'schen Apparate S. 66, wobei das mit übergegangene Wasser aus der Vorlage beständig in den Destillirapparat zurückfließt. Man erhält dabei das Nitrobenzol als völlig wasserhelle Flüssigkeit von höchst angenehmem Geruch.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1882, 775.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1876, 504.

³⁾ Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. 1758.

⁴⁾ Ann. Chem. 120, 350.

⁵⁾ Ann. Chem. 130, 176.

⁶⁾ Jahresber. d. Chem. 1882, 775.

Chemisch reines Nitrobenzol verändert sich beim Kochen mit Natronlauge nicht, während nicht oder mangelhaft rectificirtes die Lauge beim Kochen gelb bis braun färbt. Ein Del, welches letzteres Verhalten zeigt, ist zum Parfümiren feiner Seifen ungeeignet, da die damit vermischten Seifen sich nach einiger Zeit gelb färben.

Muscablüthöl, s. Macisöl.

Muscatsußöl. Die Muscatsuß, die Frucht von *Myristica moschata*, enthält neben einem eigentlichen Fette, der Muscatbutter, ein ätherisches Del. Dasselbe galt früher für verschieden von dem Muscablühöl, neuere Untersuchungen von Koller¹⁾ haben aber ihre Identität nachgewiesen (s. Macisöl).

Myrrhenöl. Die Myrrhe, das Gummiharz, oder der eingetrocknete Milchsaft des in Arabien wachsenden Balsamodendron *Myrrha*, liefert bei der Destillation mit Wasser, oder bei der Destillation des weingeistigen Extractes ein hell weingelbes, dickflüssiges Del, welches in 2 bis 3 Th. Weingeist, in concentrirter Essigsäure und Aether löslich ist. Es reagirt sauer. Sein specifisches Gewicht ist nach Gladstone = 1,019. Es verbindet sich mit Salzsäure und wird der ätherischen Lösung durch wässrige Salzsäure entzogen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$. 100 kg Myrrhe geben durchschnittlich 500 g Del.

Nasturtiumöl, s. Drumentressenöl.

Nelkenöl. Die Nelken oder Gewürznelken sind die getrockneten Blüthenknospen des Nelkenbaumes *Caryophyllus aromaticus* s. *Eugenia caryophyllata*, welcher auf den Molukken einheimisch, aber von da nach fast allen Ländern der heißen Zone verpflanzt ist. Im Handel unterscheidet man ostindische (Amboina-, Labuan-, Molukken-Nelken), afrikanische (Bourbon-, Zanguebar-, Mauritius-Nelken), amerikanische oder Cayenne-Nelken. Sie sind, wenn man es mit unverfälschter Waare zu thun hat, ungemein reich an ätherischem Oele, welches schon bei bloßem Zusammendrücken der zerbrochenen Nelken als kleine Tröpfchen wahrnehmbar ist. Es wird theils durch Dampfdestillation, theils durch Extraction mit Petroleumäther gewonnen. 100 Th. Nelken liefern durchschnittlich dabei 20 Th. reines Del. Manche der im Handel vorkommenden Nelken geben bei weitem nicht so hohe Ausbeute, sie sind häufig mit bereits extrahirten und wieder getrockneten Nelken gemischt. Eine so verfälschte Waare erkennt man an ihrem Verhalten in Wasser. Unverfälschte Nelken sinken entweder in Wasser unter oder richten sich aufwärts, die Köpfe nach oben, während extrahirte Nelken entweder nicht unter sinken oder in jeder Lage im Wasser schwimmen.

Das rectificirte Nelkenöl ist farblos, von 1,030 bis 1,065 spec. Gew., in Alkohol sehr leicht, in Aether, concentrirter Essigsäure löslich; mit concentrirter Kalilauge geschüttelt erstarrt es zu einer butterähnlichen

Masse. Es enthält ein bei 250° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$. Der größere Theil des Oeles besteht aus

Eugenol, Nelkenensäure, Eugensäure, $C_{10}H_{12}O_2$ oder $C_{10}H_{11}O(OH)$ oder $C_6H_3(C_3H_5)(CH_3O)(OH)$. Zur Darstellung des Eugenols schüttelt man das Nelkenöl mit 10- bis 15 procentiger Natronlauge, worin sich häufig das Ganze klar löst; bleiben Deltropfen ungelöst, so werden dieselben auf mechanischem Wege beseitigt. Die wässrige Flüssigkeit wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von Terpen befreit, wobei jedoch auch ein Theil des Eugenols der alkalischen Lösung entzogen wird, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch das Eugenol sich abscheidet. Zur weiteren Reinigung wird das Eugenol im Wasserdampfströme destillirt. Das Eugenol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, siedet bei 760 mm Barometerstand bei 247,5° C., specifisches Gewicht bei 18,5° C. 1,063, in Alkohol, Aether, Eisessig löslich, in Wasser nur spurenweis löslich, reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt. Alkalische Kupferlösung reducirt es beim Kochen nicht. Die alkalische Lösung mit salpetersaurem Silber und wenig Ammoniak versetzt, scheidet bei ruhigem Stehen metallisches Silber als Metallspiegel ab (Wassermann¹⁾).

Das Eugenol verhält sich in allen Beziehungen dem Phenol analog. Wie dieses, ist es ein mächtiges Antisepticum. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist durch Metalle vertretbar (Brüning²⁾, Williams³⁾, ferner unter Bildung von Aethern durch Alkoholradicale ersetzbar. Eugenoläther entstehen, wenn Eugenolnatrium mit Jodmethyl, Bromäthyl und anderen Halogenverbindungen der Alkoholradicale erwärmt wird (Wassermann, Graebe u. Bergmann⁴⁾; der Methyläther des Eugenols ist $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_2)(OCH_3)$. Endlich kann der Wasserstoff des Hydroxyls durch Säureradiale substituirt werden, indem man entweder die Säurechloride (Cahours⁵⁾ oder Säureanhydride (Tiemann und Nagai⁶⁾) auf Eugenol wirken läßt. Als Typus dieser Classe von Verbindungen kann der Essigsäureeugenoläther oder das Aceteugenol, $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OC_2H_3O)$, dienen. Ein weiteres Analogon zeigt sich zwischen Phenol und Eugenol. In beiden ist die Hydroxylgruppe durch Carboxyl vertretbar. Während dort durch Behandlung von Phenolnatrium mit Kohlenensäure Salicylsäure gebildet wird, entsteht hier auf gleiche Weise Eugeninsäure, $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(COOH)$, (Scheuch⁷⁾).

Beim Behandeln mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird Eugenol unter starker Erhitzung zu Essigsäure, Kohlenensäure und Wasser oxydirt (Wassermann⁸⁾). Bei der Oxydation des Eugenols in alkalischer Lösung mittelst übermangansauren Kaliums entsteht

1) Ann. Chem. 179, 371.

2) Ann. Chem. 104, 204.

3) Ann. Chem. 107, 238.

4) Ann. Chem. 158, 282.

5) Ann. Chem. 108, 320.

6) Chem. Ges. Ber. 10, 201.

7) Ann. Chem. 125, 14.

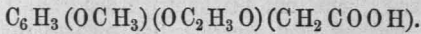
8) Ann. Chem. 179, 372.

1) Hufemann u. Hilger, Pflanzenstoffe 598.

Banillin (Erlenmeyer¹⁾. Dasselbe bildet sich in reichlicherer Menge bei der Drydation des Acetugenols (Tiemann²⁾). Die letztere Reaction ist von technischer Bedeutung geworden, da sie der Ausgangspunkt zur künstlichen Darstellung des Banillins geworden ist (Tiemann³⁾, Meißner⁴⁾, de Laire⁵⁾).

Banillin, $C_6H_3(OCH_3)(OH)(COH)$. Zur Darstellung wird Acetugenol in schwach saurer Lösung mit einer sehr verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium oxydirt. Es entsteht dabei:

Acetalphahomovanillinsäure,



Acetvanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)(COOH)$.
Acetvanillin, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_3O)(COH)$.

Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, wobei vorzugsweise das Acetvanillin aufgenommen wird. Dieses wird der ätherischen Lösung durch saures schwefligsaures Natrium entzogen, aus der Lösung scheidet sich die ölförmige Verbindung von saurem schwefligsaurem Natrium mit Acetvanillin ab, worauf letzteres durch Zusatz von Säuren frei gemacht wird. Wird das Acetvanillin mit verdünnter Alkalilösung gekocht, so wird es zerlegt und Banillin gebildet. Letzteres wird in Aether aufgenommen und krystallisirt. Die als Nebenproduct entstehende Acetalphahomovanillinsäure wird in neutraler Lösung durch Behandeln mit chromsaurem Kalium ebenfalls zu Acetvanillin oxydirt und so zu gut gemacht.

Das Banillin ist ein krystallinischer, bei 83° schmelzender Körper, der in allen seinen Reactionen sich als Aldehyd charakterisirt, zugleich aber auch die Eigenschaften eines Phenols bewahrt. Es geht, wie die Aldehyde, eine Verbindung mit saurem schwefligsaurem Alkali ein, verbindet sich aber auch mit Basen, wie die Phenole. Durch oxydirende Agentien wird es in Vanillinsäure, $C_6H_3(OCH_3)(OH)(COOH)$, unter theilweiser Verharzung verwandelt.

Das künstlich dargestellte Banillin ist in allen seinen Eigenschaften dem natürlichen Nächststoffe der Vanilleschoten völlig gleich und da diese ihren Werth ausschließlich dem darin enthaltenen Banillin verdanken, so kann das künstliche Präparat diese theure Droge vollständig ersetzen. Der Gehalt der Schoten an Banillin beträgt nach Tiemann u. Haarmann⁶⁾ 1½ bis 2½ Proc. Es ist daher 1 Th. Banillin gleichwerthig mit 40 bis 60 Th. natürlicher Vanille. Das Banillin dient zum Aromatisiren von Chocolate, Confitüren, Crèmes u. s. w.

Zur Prüfung des Nelkenöles auf seinen Werth bringt man in ein graduirtes Glasrohr 10 Vol. Aether, 10 Vol. Nelkenöl und 30 Vol. einer 10 procentigen Natronlösung. Nach kräftigem Umschütteln ist das Eugenol gelöst, die Volumvergrößerung der wässerigen Flüssigkeit ist dann proportional der vorhandenen Menge von Eugenol. Für exactere Bestimmungen wird eine ge-

wogene Menge des Oeles in Natronlauge gelöst, die wässerige Flüssigkeit wird, um das Terpen zu entfernen, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, dann das Eugenolnatrium mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das abgetriebene Eugenol in Aether gelöst und nach dem Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit gewogen. Gutes Nelkenöl enthält nicht unter 80 Proc., häufig aber 90 Proc. und mehr Eugenol.

Eugenol findet sich außer im Nelkenöle auch im Bayöle, Nelkenzimmtöle, Pimentöle u. a.

Dem Nelkenöle nahe verwandt ist das auf Ceylon dargestellte Zimtblätteröl, durch Destillation der Blätter des Zimmtbaumes. Es enthält dieselben Bestandtheile wie das Nelkenöl, ist aber im Handel weniger geschätzt als dieses.

Nelkenpfefferöl, s. Pimentöl.

Nelkenzimmtöl, s. Zimmtöle.

Neroliöl, s. Aurantieenöle.

Niobeöl. Unter diesem Namen findet ein Del in der Parfümerie Verwendung, welches künstlich dargestellt wird. Es ist Benzoesäure-Methyläther. Zur Darstellung wird 1 Th. Holzgeist mit 3 Th. Schwefelsäure gemischt und mit 4 Th. Benzoesäure gelinde erwärmt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der entstandene Aether als Oelschicht ab, die von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und im Wasserdampfstrom rectificirt wird. Der Benzoesäure-Methyläther ist ein farbloses Del von angenehmem Geruch, spec. Gew. 1,09, Siedepunkt 199°.

Orangenblüthenöl, s. Aurantieenöle.

Orangenschalenöl, s. Aurantieenöle.

Origanumöle. Man hat zwei verschiedene hierher gehörende Oele zu unterscheiden: Das gewöhnliche Dostenöl von *Origanum vulgare*, und das cretische Dostenöl, spanisch Hopfenöl von *Origanum creticum*, *O. hirtum*, *O. smyrnaeum* und anderen am Mittelmeere wachsenden Arten.

1. Gewöhnliches Dostenöl ist gelblich, dünnflüssig, von 0,900 bis 0,950 spec. Gew., riecht campherartig, besteht zum größten Theile aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, und scheint zuweilen geringe Mengen von gewöhnlichem Campher, dagegen keine Phenole (Fahns¹⁾) zu enthalten.

2. Cretisch-Dostenöl, *Oleum Origanum creticum* älterer Pharmacopöen, wird meist an Ort und Stelle durch Destillation der blühenden Pflanzen gewonnen und kommt theils von Triest, theils von Smyrna, Salonichi und anderen Mittelmeerhäfen in den Handel. Das von Frankreich exportirte Del scheint von einer anderen Art zu stammen, wenigstens zeigt es ein ganz anderes Verhalten als das cretische Del, es nähert sich vielmehr dem gewöhnlichen Dostenöle. Das echte Cretisch-Dostenöl

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 9, 273.

²⁾ Chem. Ges. Ber. 9, 52, 418.

³⁾ E. P. 1876, Nr. 1661; Ber. Chem. Ges. 10, 1907.

⁴⁾ D. R.-P. 17107.

⁵⁾ E. P. 1880, Nr. 5282.

⁶⁾ Chem. Ges. Ber. 8, 1118.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1880, 1081.

ist dickflüssig, meist gelbbraun, von 0,95 bis 0,97 spec. Gew. Es besteht aus einem Terpen und Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$, oder Methylpropylphenol, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH)$, dem Isomeren des Carvols (s. Kümmelöl) und des Thymols (s. Krowanöl). Zur Darstellung des Carvacrols wird das Cretisch-Dostenöl mit wässrigem Natronhydrat geschüttelt, worin sich das Carvacrol, wie alle Phenole, löst unter Zurücklassung der Terpene. Letztere werden auf mechanischem Wege abgetrennt. Die alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das rothe Carvacrol als braune Oelschicht sich absetzt und durch Rectification weiter gereinigt wird. Das reine Carvacrol ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, erstarrt bei -5 bis -10° und schmilzt bei $+1,5$ bis 2° , es siedet bei 237° , ist optisch inactiv, spec. Gew. 0,981 bei $15^\circ C$. In Wasser kaum löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und in nicht zu concentrirter Natronlauge. Der alkalischen Lösung wird es durch Aether entzogen, hierdurch unterscheidet sich Carvacrol von anderen Phenolen. Eine weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbe (Flückiger¹⁾, Zahns²⁾. Beim Behandeln mit Natrium und Kohlensäure liefert es Carvacrotinsäure oder Cymophenolcarbonsäure, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)(COOH)$, der Thymotinsäure isomer (s. Krowanöl, Rekulé u. Fleischer³⁾). Durch Erwärmen der alkalischen Lösung mit Chloroform entsteht Paracarcacrotinaldehyd, $C_6H_2(CH_3)(OH)(C_3H_7)(COH)$ (Nordmann⁴⁾). Mit Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure, aus der beim Erwärmen mit oxydierenden Agentien Thymochinon (s. Krowanöl) hervorgeht.

Echtes Cretisch-Dostenöl zeigt folgende Reactionen: es mischt sich mit 90 procentigem Weingeist in jedem Verhältnisse, die Lösung wird entweder grün oder violett. Beim Eintragen von Phosphorpentachlorid entsteht lebhaftere Reaction, nach erfolgter Lösung ist das Del himbeer- bis bläulichroth, beim Verdünnen mit Weingeist geht die Farbe in Bläßgelb über. Eine Lösung von Brom in Chloroform giebt mit den phenolreichen Oelen eine bläulichrothe Färbung. Phenolreiches Del giebt mit dem halben Volumen Natronlauge von 15 Proc. Gehalt eine klare Lösung (Zahns).

Beide Driganumöle finden in der Pharmacie Verwendung, ohne jedoch officinell zu sein. Ihre Wirkung dürfte, ihres Gehaltes an Carvacrol wegen, eine antiseptische sein.

Palmarosaöl, indisches s. Andropogonöl; europäisches s. Geraniumöl.

Patchouliöl. Das aus den Blättern und Zweigen von Pogostemon Patchouli durch Destillation mit Wasser gewonnene durchdringend riechende Del ist gelblichbraun, etwas dickflüssig. Nach Gladstone liefert es bei 257° ein Terpen, $C_{15}H_{24}$, während bei höherer Temperatur der beim Kamillenöl erwähnte blaue

Körper übergeht. Nach Gal¹⁾ destillirt das Del fast vollständig zwischen 282 und 294° . In der Kälte setzt es einen Campher von der Zusammensetzung $C_{15}H_{28}O$ ab, welcher zwischen 54 und 55° schmilzt, bei 296° siedet, 1,051 spec. Gew. In Weingeist und Aether ist der Campher löslich und kann daraus krystallisiert erhalten werden. Durch Destillation des Camphers über Chlorzink erhält man ein bei 248 bis 254° siedendes Del von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$. Der Campher, sowie das Patchouliöl drehen den polarisirten Lichtstrahl links. Nach Montgolfier²⁾ ist die Zusammensetzung des Camphers $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24} \cdot H_2O$, sein Schmelzpunkt 59° , er zerfällt leicht in Wasser und ein Terpen, $C_{15}H_{24}$, Patchoulin. Im festen Zustande hat der Campher kein Rotationsvermögen, im flüssigen ist $\alpha_D = -118^\circ$, abhängig vom Verdünnungsgrade der Lösungen.

Bei der Destillation von 100 kg trockener Patchouliblätter und Zweige erhält man durchschnittlich 1750 g Del.

Im Handel unterscheidet man Penangöl und französisches, ersteres hat 0,959, letzteres 1,012 spec. Gew.

Petersilienöl. Theils im Samen, theils im Kraut von Apium Petroselinum finden sich zwei verschiedene Oele, von denen das bei der Destillation zuerst übergehende flüssig, das zuletzt übergehende starre ist. Das flüssige Del ist ein Terpen, im rohen Zustande grünlichgelb, nach dem Rectificiren farblos, dünnflüssig. Beim Rectificiren bleibt starres Del zurück. Das rectificirte Del siedet zwischen 160 bis 164° und wird zwischen 2 und 8° fest. Sein spec. Gew. ist 0,865, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (v. Gerichten³⁾).

Das bei gewöhnlicher Temperatur starre Del, auch Petersiliencampher oder Apiol genannt, kann dem Petersilienamen durch Weingeist entzogen werden; bei der Destillation mit Wasser, sowohl des Samens wie des Krautes, scheidet es sich in Krystallen aus der wässrigen Flüssigkeit ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bildet der Campher feine, weiße, sechsseitige Nadeln, die bei 30° schmelzen, bei 300° sieden, aber für sich nicht ohne Zerlegung destillirbar sind. Leicht löslich in Weingeist, die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser gefällt, ebenfalls leicht löslich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_4$ (Lindenboru⁴⁾ v. Gerichten⁵⁾).

Petit-grain-öl, s. Aurantieenöl.

Pfefferkrautöl, Saturejaöl, durch Destillation des Krautes von Satureja hortensis gewinnbar. Es ist gelb, dünnflüssig, von aromatischem, thymianähnlichem Geruch, spec. Gew. 0,898 bei 15° , sehr schwach links drehend $\alpha_D = 0,62^\circ$. Es enthält 30 Proc. Carvacrol

1) Chem. Gef. Ber. 9, 469.

2) Jahresber. d. Chem. 1879, 942.

3) Chem. Gef. Ber. 6, 1089.

4) Chem. Gef. Ber. 17, 2632.

1) Jahresber. d. Chem. 1869, 782.

2) Jahresber. d. Chem. 1877, 639, 959.

3) Chem. Gef. Ber. 9, 258.

4) Dissertation, Würzburg 1867.

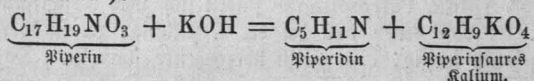
5) Ber. Chem. Gef. 9, 1477.

(s. Origanumöl), Spuren eines anderen Phenols, außerdem Cymol, $C_{10}H_{14}$, und ein bei 178 bis 180° siedendes Terpen. Französisches Pfefferkrautöl enthält nur 10 Proc. Cavacrol (Fahns¹).

Pfefferminzöl, s. Menthaöle.

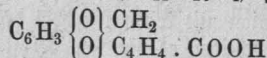
Pfefferöl. Durch Destillation von schwarzem oder weißem Pfeffer, den Samen von Piper nigrum, wobei aus schwarzem Pfeffer 1,7 bis 1,9, aus weißem 2 bis 2,3 Proc. rectificirtes Del gewonnen werden. Es ist wasserhell, dünnflüssig, von 0,993 spec. Gew., destillirt zwischen 167 und 170°. Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Es absorhirt Salzsäure und bildet dann eine farblose, nicht erstarrende Flüssigkeit.

Das Pfefferöl ist gegenwärtig Nebenproduct bei der Darstellung des als Riechstoff hochgeschätzten Piperonal oder Heliotropin. Führt man die Destillation des Pfeffers unter Zusatz von Kalkmilch aus, und verdampft den verbleibenden Rückstand zur Trockne, so läßt sich aus diesem durch Aetherextraction Piperin gewinnen (Cazeneuve u. Caillot²). Das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Piperidin und piperinsaures Kalium (v. Babo u. Keller³), Strecker⁴):



Die Umwandlung erfolgt am zweckmäßigsten nach Fittig u. Mielck⁵), indem 1 Th. Piperin mit 1 Th. Kalihydrat und 5 Th. Weingeist 24 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten wird. Nach dem Erkalten scheidet sich das piperinsaure Kalium in gelblichen, glänzenden Blättchen fast vollständig ab. Aus dem in der Mutterlauge verbleibenden Piperidin läßt sich synthetisch Piperin wieder erzeugen (Kügheimer⁶).

Die Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, ist



(Fittig u. Mielck⁷); wird diese in verdünnter neutraler Lösung mit übermangansaurem Kalium oxydirt, so entsteht als Hauptproduct Piperonal, $C_8H_6O_3$, und außerdem Piperonylsäure, $C_8H_6O_4$ (Fittig und Mielck⁸), und zwar erfolgt die Reaction am günstigsten, wenn 20 piperinsaures Kalium in 500 Wasser gelöst werden und 40 übermangansaures Kalium in 400 Wasser gelöst in kleinen Mengen zugesetzt wird. Die Flüssigkeit wird durch einströmenden Dampf destillirt. Das Destillat scheidet nach einiger Zeit schöne große Krystalle von Piperonal ab, von denen ein weiterer Antheil durch Ausschütteln der Lösung mit Aether und Verdunsten als bald krystallinisch erstarrendes Del gewonnen werden kann.

Das Piperonal oder Heliotropin, $C_8H_6 \begin{matrix} \{O\} CH_2 \\ \{O\} \end{matrix} . COH$, oder Methylenprotocatechualdehyd (Fittig u. Kemsen¹) ist ein Aldehyd, dessen Säure, die Piperonylsäure, $C_8H_6 \begin{matrix} \{O\} CH_2 \\ \{O\} \end{matrix} . COOH$, durch weitere Oxydation entsteht. Es ist daher zweckmäßig, bei der Darstellung das übermangansaure Kalium nur in kleinen Mengen zuzusetzen und nach jedem Zusatz das gebildete Piperonal durch Destillation zu entfernen, um es vor weiterer Oxydation zu schützen. Es krystallisirt aus Wasser in mehrere Centimeter langen, stark glänzenden, durchsichtigen Säulen von angenehmem Geruch, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem löslich, leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol. Es schmilzt bei 37° und siedet bei 263°. Mit saurem schwefligsaurem Natrium geht es eine krystallisirende Verbindung ein.

Das Piperonal findet als Heliotropin sehr ausgedehnte Verwendung in der Parfümerie.

Pimentöl. Die Früchte von Myrtus pimenta s. Eugenia pimenta, Myrtus acris, Myrtus pimentoides liefern, namentlich wenn sie im nicht ganz reifen Zustande geerntet sind, ein ätherisches Del von angenehmem Geruch. Die Schalen von Myrtus pimenta geben 10 Proc., die Samen 5 Proc. Ausbeute. Das Del gleicht dem Nelkenöle sehr, unterscheidet sich von diesem nur durch einen angenehmeren Geruch. Es enthält 50 bis 70 Proc. Eugenol, außerdem bei 255° siedendes Terpen, $C_{15}H_{24}$ (Defer²).

Bommeranzenöl, s. Aurantieenöle.

Quendelöl, Feldthymianöl, s. Thymianöl.

Rainfarnöl wird durch Destillation der Blüthen von Tanacetum vulgare gewonnen. Es ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Luft und Licht leicht braun wird; sein Geruch ist stark und erinnert an Campher, spec. Gew. 0,923. Es enthält einen aldehydähnlichen Körper, $C_{10}H_{16}O$, Tanacetin, welcher in alkoholischer Lösung sich mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindet und durch Aether in Krystallen daraus abgetrennt wird, und mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silber Spiegel bildet; ferner eine geringe Menge eines bei 155 bis 160° siedenden Terpens und endlich einen alkoholähnlichen Campher, $C_{10}H_{18}O$ (Bruylants³).

Rautenöl. Die sämmtlichen Theile der Gartenraute, Ruta graveolens, liefern bei der Destillation mit Wasser ätherisches Del. Im rohen Zustande ist es gelbgrünlich, von intensivem Geruche, scharf bitterem Geschmacke. Spec. Gew. 0,837. Bei der Destillation geht anfangs eine nicht bedeutende Menge eines Terpens über, der größere Theil des Oeles siedet constant und destillirt zwischen 225 und 226°.

¹) Chem. Gef. Ber. 15, 816.

²) Jahresber. d. Chem. 1877, 891.

³) Journ. f. prakt. Chem. 72, 53.

⁴) Ann. Chem. 105, 317.

⁵) Ann. Chem. 152, 27.

⁶) Chem. Gef. Ber. 15, 1390.

⁷) Ann. Chem. 172, 134.

⁸) Ann. Chem. 152, 35.

¹) Ann. Chem. 159, 155.

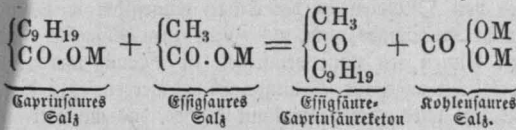
²) Ann. Chem. 131, 277.

³) Chem. Gef. Ber. 11, 449.

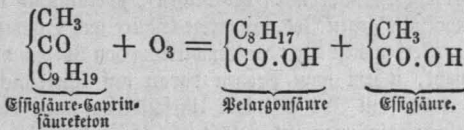
Der von dem Terpen befreite Theil des Oeles bildet eine farblose Flüssigkeit, von schwachem, aber angenehmem Geruche nach Nauten, die bei Frostkälte zu krystallinischen Blättchen erstarrt. Nach Untersuchungen von Cahours und Gerhardt¹⁾ wurde es als Caprin-aldehyd, C₁₀H₂₀O, betrachtet. Gr. Williams²⁾ und nach ihm Hallwachs³⁾ und Harbordt⁴⁾, leiteten aus ihren Analysen die Formel C₁₁H₂₂O ab, letztere ist von Gorup-Besanez und F. Grimm⁵⁾, sowie von Fittig und Giesecke⁶⁾ bestätigt worden.

Die Letzteren isolirten die Verbindung durch fractionirte Destillation aus künstlichem Oele, Gorup-Besanez und Grimm stellten sie synthetisch dar, nachdem Strecker früher die Vermuthung ausgesprochen hatte,

es sei die Verbindung als ein nach der Formel $\begin{cases} \text{C}_9\text{H}_{19} \\ \text{CO} \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \end{cases}$ constituirtes Keton aufzufassen. Hiernach würde es ein Essigsäure-Caprinäureketon sein und müßte sich bilden, wenn gleiche Moleküle essigsaurer und caprin-saurer Kalk zusammen der trockenen Destillation unterworfen werden. Nach folgender Gleichung, worin der einfacheren Schreibweise wegen das zweiwerthige Calcium durch ein einwerthiges Metall, M, ersetzt sein mag:



Das synthetisch dargestellte ist mit dem aus dem Nautenöle abgesehenem Oele identisch. Beide haben gleichen Siedepunkt, 223 bis 224°, spec. Gew. 0,8295, erstarren bei + 5 bis 6° krystallinisch, schmelzen bei 15°, verbinden sich mit zweifach schwefligsaurem Alkali zu einer Krystallmasse, aus der durch Behandlung mit kohlen-saurem Natrium das Keton unverändert wieder abgesehen werden kann. Die Ketonnatur des Oeles wurde ferner von Giesecke dadurch erwiesen, daß es ihm, entgegen den Angaben von Cahours, welcher bei gleicher Behandlung Caprin-säure erhalten zu haben glaubte, gelang, durch Drydation die aus dem Nautenöle abgesehene Verbindung in Pelargon-säure und Essig-säure zu zerlegen:



Römisch-Rümmelöl, f. Rümmelöl.

Rosenöl. Die Rose verdannt ihren so überaus lieblichen Geruch einem darin enthaltenen ätherischen Oele, dem Rosenöle, zu dessen Darstellung die Rose im ausgedehntesten Maßstabe in Ostindien, der Türkei und im südlichen Frankreich angebaut wird.

In der Türkei¹⁾ wird das Rosenöl am südlichen Abhange des Balkan durch Destillation der Blüthen von Rosa damascena gewonnen und heißt dort Güljag (Gül = Rose, jag = Del), nicht aber, wie oft angegeben, Attar, welchen Namen Baur dort nie gehört hat; Mittelpunkt der ganzen Industrie und Hauptmarkt ist der Ort Resanlyk im Tundschathale. Die Rosenblüthen werden vor Aufgang der Sonne gepflückt und wo möglich gleich, jedenfalls aber im Laufe desselben Tages, verarbeitet. Die Destillation geschieht in sehr rohen Apparaten über directem Feuer. Die Blüthen werden mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser übergossen und durch Destillation etwa die Hälfte abgezogen; das so gewonnene Product von mehreren Operationen wird vermengt und abermals destillirt, dann aber nur ein Sechstel abgezogen. Dieses Destillat läßt man 1 bis 2 Tage an einem mehr als 15° warmen Orte stehen und nimmt dann das oben auf schwimmende Del ab.

Nach Piesse übergießt man in Rumelien 12 kg Rosen in einer mit Kühlrohr versehenen Blase mit 48 bis 60 Liter Wasser und erhitzt zu lebhaftem Kochen. Das Destillat fängt man in einer Flasche von 8 Litern Inhalt auf, ist diese gefüllt, so stellt man eine zweite und später eine dritte Flasche unter das Ende des Kühlrohres und sammelt so drei verschiedene Destillate. Die Destillirblase wird dann entleert und gereinigt und zur Rectification des ersten Destillates benützt. Auf dem dabei erfolgenden Destillate schwimmt das Del, welches abgehoben wird. Auf gleiche Weise wird der Inhalt der zweiten und der dritten Flasche jeder für sich rectificirt, die dabei erfolgenden Oele werden getrennt gehalten und als verschiedene Qualitäten in den Handel gebracht. Das erste Destillat liefert das feinste Del.

Die Gewinnung des Rosenöles erstreckt sich nach Mittheilungen von Pappazoglou in Resanlyk, einer Firma, die das ganze Rosenölgeschäft von Rumelien in der Hand hat, über 126 verschiedene Ortschaften der dortigen Gegend, welche zusammen durchschnittlich jährlich 1800 kg Del produciren. Die Größe der Production ist in hohem Maße von der Gunst der Witterung bedingt, sie variirt im Jahre von 850 kg bis zu 3300 kg. Durchschnittlich kann man annehmen, daß zur Gewinnung von 1 kg Del 3000 kg Rosen erforderlich sind.

Außer in der Türkei wird namentlich in Persien viel Rosenöl producirt. Das zu Kaschmire dargestellte Del wird noch höher als das türkische geschätzt.

Im Sommer 1884 ist in Leipzig von Schimmel und Co. zuerst der Versuch gemacht, aus einheimischen Rosen das Del in großem Maße zu gewinnen. Das Resultat war ein in hohem Grade befriedigendes. 2000 kg Centifolienblätter lieferten dabei 1 kg Del, welches sich durch außerordentlich lieblichen Geruch vor dem türkischen Oele so sehr auszeichnete, daß das Leipziger Del, trotz eines auf der doppelten Höhe des türkischen Oeles gehaltenen Preises, willige Abnehmer fand. Das Leipziger Del ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, es schmilzt erst bei 32°.

1) Ann. Chem. 67, 242.

2) Ann. Chem. 107, 374.

3) Ann. Chem. 113, 107.

4) Ann. Chem. 123, 293.

5) Ann. Chem. 157, 275.

6) Jahresber. d. Chem. 1870, 620.

1) Die folgenden Angaben sind den auf Autopsie beruhenden Mittheilungen des Dr. R. Baur, vom Hause Baur u. Co. in Constantinopel, entnommen.

Im südlichen Frankreich und in Algier ist die Production von Rosenöl ohne alle Bedeutung; sehr wichtig aber ist dort zu Grasse und Cannes die Gewinnung des Rosenparfüms durch Maceration und Absorption, wobei man beide Methoden in der Art verbindet, daß man die durch Absorption gewonnene Pomade nachher der Maceration unterwirft. Die so bereitete Pomade dient zur Bereitung der Rosenessenz, die durchaus anders und viel lieblicher riecht, als eine durch Lösen des Oeles in Weingeist dargestellte Essenz. Das bei der Darstellung des Rosenöles als Nebenproduct gewonnene Wasser, das Rosenwasser, bildet einen wichtigen Handelsartikel und riecht ebenfalls bedeutend lieblicher, als ein durch Mischen von Oel und Wasser erhaltenes Rosenwasser. Die Anwendung des Rosenöles und der Rosenessenz ist hauptsächlich zur Darstellung verschiedener gemischter Rosenessenzen, die für sich und als Bestandtheile anderer Parfüme verwendet werden.

Die Darstellung des Rosenwassers wird vielfach, wenn auch in kleinerem Maßstabe, in nördlicheren Ländern, Deutschland und England, vorgenommen. Man verarbeitet entweder die Blätter frisch unmittelbar nach dem Sammeln, oder man conservirt sie durch Zugabe von Salz, um sie zu gelegener Zeit zu destilliren. Durch das Einsalzen, wobei man auf 6 kg frische Blätter etwa 1 kg Salz anwendet, erhält sich der Geruch ganz unverändert. 6 kg gesalzene Blätter liefern durchschnittlich 11 kg Rosenwasser. Bei der Verarbeitung der Blätter ist vor allen Dingen zu vermeiden, daß dieselben nach dem Sammeln längere Zeit in Säcken oder dergl. eingepackt bleiben, weil sie sich sonst erhitzen und ihren Wohlgeruch verlieren; können sie nicht unmittelbar zur Destillation kommen, so entleert man die Säcke auf einen sauberen Fußboden und breitet die Blätter in einer dünnen Schicht aus.

Das Rosenöl besteht aus einem, in wechselnden Mengen auf tretenden festen und flüssigen Theile; je nachdem der eine oder andere prävalirt, wird es bei mittlerer Temperatur fest oder flüssig sein. Manche Oele bedürfen der Winterkälte, um zu erstarren, andere sind selbst im hohen Sommer entweder ganz starr, oder bilden eine mit vielen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit. Sein Geruch ist zu intensiv, um angenehm zu sein, die ganze Lieblichkeit desselben entfaltet sich erst bei großer Verdünnung, sei es durch Lösen in Wasser, Alkohol oder durch Vertheilung auf große Mengen starrer Körper, Fette, Seifen u. s. w. Es ist schwerer als alle übrigen ätherischen Oele in Weingeist löslich, 1 Th. bedarf 140 bis 160 Th. Alkohol von 0,815 spec. Gew. zu seiner Lösung. Im frischen Zustande ist es farblos, im Handel häufig gelb bis bräunlich gefärbt.

Der Geruch des Oeles wird durch den flüssigen Theil bedingt, das Stearopten ist geruchlos. Das Stearopten erhält man, indem man Rosenöl mit 3 Th. Weingeist von 0,875 spec. Gew. mischt und die sich abscheidende Krystallmasse aus Aether umkrystallisirt. Es schmilzt bei 35° und destillirt bei 280 bis 300° unzersezt. Seine Zusammenetzung ist $C_{20}H_{42}$. Nach Baur¹⁾ läßt sich der flüssige Theil des Rosenöles mit Leichtig-

keit in Stearopten verwandeln, indem man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Zink und einer schwachen Lösung von concentrirter Salzsäure in Alkohol vermischt. Das so gebildete Stearopten ist dem des Rosenöles ganz gleich.

Rosenöl findet sich im Handel oft, nach einigen Angaben so gut wie immer, verfälscht, und eigentlich nur mit Geraniumöl. Versuche durch Zusatz eines festen krystallisirbaren Körpers und eines flüchtigen Oeles zugleich das Oel zu verfälschen, scheitern an den Eigenschaften des Rosenölstearoptens, welchem kein bis jetzt bekannter Körper so gleicht, daß die Verfälschung nicht auf den ersten Blick erkannt werden sollte. Das Rosenölstearopten ist nämlich leichter als das Eläopten und völlig flüchtig. Wallrath, der einzig mögliche Zusatz, hat wesentlich andere Eigenschaften; er bildet nicht so lange, specifisch leichte Krystalle, wie das Rosenölstearopten, scheidet sich deshalb leicht am Boden ab und zeigt beim Schütteln eine eigenthümliche, irisirende Schlierenbildung, schmilzt bei 50° und ist nicht flüchtig, giebt also beim Erwärmen auf Seidenpapier einen Fettstreck, während das Stearopten bei 35° schmilzt und beim Erwärmen sich vollständig, ohne Hinterlassung eines Fettstreckes, verflüchtigt. — Das Geraniumöl ist in dem Zustande, wie es von Ostindien in der Türkei eingeführt wird, noch nicht im Stande, um als Zusatz zum Rosenöle dienen zu können, es muß denselben in Geruch und Farbe möglichst angepaßt, es muß raffinirt werden. Zu diesem Behufe wird es mehrmals mit Wasser, das mit Citronensaft angeäuert ist, durchgeschüttelt und schließlich in flachen Schalen der Einwirkung der Sonne und der Luft ausgesetzt, bis es den anfangs scharfen Beigeruch verloren hat, dem Rosenöle möglichst ähnlich geworden ist; es ist dann hellgelb, etwas dicklich und kann in diesem Zustande in verhältnißmäßig großer Menge dem Rosenöle zugesetzt werden, ohne dessen Eigenschaften sehr zu alteriren. Manche Fälscher sollen 80 bis 90 Proc. davon anwenden und zwar durch einfaches Mischen und nicht als Zusatz zu den Rosenblättern vor der Destillation, wie oft angegeben wird. — Rosenholz- und Santalholzöl sollen zum Verfälschen durchaus nicht zu gebrauchen sein.

Zur Prüfung des Rosenöles empfahl Guibourt das verschiedene Verhalten des Rosen-, Geranium- und Rosenholzöles gegen Jod, salpetrige Säure und Schwefelsäure. Werden diese Oele der Einwirkung von Joddämpfen ausgesetzt, indem man Proben davon auf Uhrschälchen nebst einem mit Jod gefüllten Uhrschälchen unter einer Glasglocke zusammen stehen läßt, so bleibt das Rosenöl unverändert, während jene beiden sich dunkel färben und ein Gemenge mehr oder weniger dunkel wird. Bringt man statt des mit Jod gefüllten Schälchens ein solches mit Kupferspänen, die mit Salpetersäure übergossen sind, unter die Glocke, so wird durch die entwickelte salpetrige Säure das Geraniumöl apfelgrün, Rosen- und Rosenholzöl dunkelgelb, ersteres jedoch viel später. Vermischt man ferner einige Tropfen des Oeles mit gleichviel Schwefelsäure, so färbt sich die Mischung dunkel, Rosenöl behält seinen Geruch, Geraniumöl riecht dagegen stark, wübrig. Beim Vorhandensein geringer Mengen fremder Oele treten die Erscheinungen erst nach längerer Zeit, oft nach mehreren Stunden, auf. Hager empfiehlt

¹⁾ Polyt. Journ. 204, 253.

eine andere, auf die Löslichkeit der, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die verschiedenen Oele entstehenden, harzartigen Masse in Alkohol gegründete Methode. 5 Tropfen des fraglichen Oeles werden in einem Probirrohre durch Schütteln mit 25 Tropfen concentrirter Schwefelsäure vermischt; es entsteht hierbei unter allen Umständen, bei reinem wie verfälschtem Oele, unter Erhitzung eine dickflüssige dunkelgelbe bis dunkelrothbraune Mischung, die mit 10 com Alkohol von 90 Proc. durchgeschüttelt wird. Echtes Rosenöl giebt hierbei eine fast klare, nach dem Erhitzen bis zum Sieden, auch beim Erkalten, klar bleibende gelbbraunliche Lösung, die selbst bei längerem Stehen klar bleibt. Bei Gegenwart von Geraniumöl zc. erfolgt eine trübe, anders gefärbte Lösung, in der sich ein Bodensatz bildet, der beim Erhitzen schmilzt, sich aber in der oberen klarer werdenden Flüssigkeit nicht löst; aus seiner Menge kann man einen Schluß auf die Menge des beigemischten Oeles machen. Beträgt sein Volum das eines Vierteltröpfens, so kann man im Rosenöl etwa $\frac{1}{3}$ fremden Oeles annehmen. Wallrath sammelt sich an der Oberfläche oder bleibt in schuppigen Krystallen suspendirt und kann nach dem Erkalten erkannt werden.

Rosenholzöl. Rosenholz, das Holz der Wurzel und des unteren Stammes zweier auf den canarischen Inseln wachsenden Bäume, *Convolvulus scoparius* und *floridus L.*; die knotigen gekrümmten Stülke sind außen mit grauer Rinde bedeckt und innen gelblich bis röthlich; sie sinken im Wasser zu Boden; das Holz riecht, zumal beim Erwärmen, angenehm rosenähnlich, schmeckt gewürzhaft, enthält bis 3 Proc. ätherisches Oel, das entfernt an Rosenöl erinnert und früher, ehe man das Geraniumöl kannte, zum Verfälschen des Rosenöles diente. Das etwas dickflüssige Oel besteht nach Gladstone zu $\frac{4}{5}$ aus einem bei 249° siedenden Terpen, $C_{10}H_{16}$.

Rosmarinöl, Anthosöl. In den südlichen Ländern Europas, namentlich in Dalmatien, Norditalien und im südlichen Frankreich, stellt man dieses Oel durch Destillation der frischen Blätter und Blüthen von *Rosmarinus officinalis* dar.

Man unterscheidet im Handel zwei Sorten, französische und italienische (dalmatinische) Rosmarinöl. Das erste ist das geschätzteste, es wird in der Parfümerie, namentlich zur Anfertigung von Eau de Cologne, und in der Pharmacie verwandt. Im frischen Zustande ist es farblos, beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und wird dickflüssig, mischt sich mit 85 procentigem Weingeist in allen Verhältnissen, schmeckt campherartig, ist linksdrehend, spec. Gew. 0,885. Es siedet zwischen 150 und 260°. Es besteht aus einem bei 157 bis 160° siedenden Terpene, $C_{10}H_{16}$, das 80 Proc. vom Gewichte des Oeles ausmacht, und enthält außerdem 4 bis 5 Proc. Bornol und 6 bis 8 Proc. gewöhnlichen Campher (Brühlants¹⁾).

Das italienische Rosmarinöl dient hauptsächlich zum Denaturiren von Baumöl, sowie zur Anfertigung von

Viehmedicamenten. Es besteht aus einem bei 172 bis 175° siedenden Terpene, $C_{10}H_{16}$, und gewöhnlichem Campher.

Beide Rosmarinöle reagiren wenig auf Jod, ohne zu verpuffen. Ein Zusatz von Terpentinöl, welcher sich manchmal findet, läßt sich daher durch die Jodprobe nachweisen.

Sadebaumöl, Sabinaöl, wird durch Destillation der jungen Zweige, Spitzen und Früchte von *Juniperus Sabina* gewonnen. Nach dem Rectificiren ist es wasserhell, von 0,890 bis 0,940 spec. Gew., siedet bei 155 bis 160°. Es ist ein Terpen, $C_{10}H_{16}$. Mit Jod verpufft es lebhaft. Mit Chloralkali oder unterbromigsaurem Calcium destillirt, liefert es Chloroform. Es löst sich in seinem gleichen Volum Alkohol. Ist wesentlich mehr Alkohol zur klaren Lösung erforderlich, so liegt wahrscheinlich Verfälschung mit Terpentinöl vor. Es gehört zu den drastisch wirkenden Arzneimitteln wegen seiner specifischen Wirkung auf den Uterus.

Salveöl. Bei der Destillation des frischen oder getrockneten Krautes von *Salvia officinalis* erhält man ein gelbes bis bräunliches Oel, welches durch Rectification farblos zu erhalten ist, von 0,86 bis 0,92 spec. Gew. Es ist in jedem Verhältniß in Weingeist löslich und besteht nach Pattison Muir u. S. Sugiura¹⁾ aus zwei Terpenen, $C_{10}H_{16}$, von denen das eine bei 157° siedet und 0,8635 spec. Gew. hat, während das andere bei 167 bis 168° siedet und 0,8866 spec. Gew. hat; außerdem enthält es einen flüssigen zwischen 198 und 203° siedenden Körper *Salviol*, $C_{10}H_{16}O$, und endlich einen zwischen 184 und 186° schmelzenden *Salveicampher*, $C_{10}H_{16}O$. Die Zusammensetzung des Oeles scheint jedoch keine constante zu sein, insofern, als ein später untersuchtes Oel Terpene von niederem Siedepunkte enthielt. Entwickelt mit Jod ohne Fulmination gelbrothe und graue Dämpfe und hinterläßt eine braune weiche Masse. Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich Stearopten ab.

Sandelholzöl, Santalöl. Man unterscheidet im Handel zwei verschiedene Sorten: ostindisches und westindisches Sandelholzöl. Das erstere, weitaus am meisten geschätzt, wird aus dem Holze oder besser aus den Wurzeln des weißen Sandelbaumes, *Santalum album*, gewonnen. Die Ausbeute schwankt zwischen 2 und 5 Proc. Das Oel ist dicklich, von schwacher Syrupconsistenz, hellgelb, 0,970 spec. Gew., es besitzt einen schwachen, aber sehr angenehmen Geruch und scheint fast ausschließlich aus hochsiedenden Terpenen, $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$, zu bestehen, sein Siedepunkt liegt zwischen 210 und 260°.

Das westindische Oel, von weit weniger angenehmem Geruche, zeichnet sich durch einen hohen Grad von Dickflüssigkeit aus, welche der des Nicinussöles ähnlich ist. Chemische Untersuchungen der Sandelholzöle liegen nicht vor. Beide Sandelholzöle, namentlich aber das ostindische, werden in der Parfümerie und in der Heilkunde

1) Jahresber. d. Chem. 1879, 944.

1) Jahresber. d. Chem. 1877, 957; 1878, 980.

gebraucht. In neuerer Zeit findet es, namentlich von amerikanischen Aerzten, vielfach Verwendung als Ersatzmittel des Copaivabalsams.

Sassafrasöl. Im Wurzelholz des in den südlichen Theilen der Vereinigten Staaten wachsenden *Sassafras officinalis*, s. *Laurus sassafras L.* ist ein Del enthalten, welches aus dem geraspelten Holze durch Destillation als schwere, in Wasser untersinkende Flüssigkeit gewonnen wird. Es ist im frischen Zustande farblos, nach längerem Aufbewahren röthlichgelb oder dunkler gefärbt, spec. Gew. 1,07 bis 1,09, beginnt bei 115° zu sieden, der Siedepunkt steigt bald auf 228 bis 235°. Es ist ein Gemenge verschiedener Oele, von denen eines ein zwischen 155 und 157° siedendes, rechtsdrehendes Terpen Saffren, C₁₀H₁₆. Bei starker Abkühlung in Frostmischung scheidet sich ein krystallisirendes Stearopten Saffrol von der Zusammensetzung C₁₀H₁₀O₂ ab (Grimaux u. Kuoite¹).

Das Saffrol ist der Hauptbestandtheil des Sassafrasöles. Man erhält es in reichlichster Menge durch Abkühlen des zwischen 228 und 235° destillirenden Antheiles bei einer Temperatur von - 25° C. Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen Systeme an (Arzruni²). Es schmilzt bei + 8° und bildet bei mittlerer Temperatur ein farbloses, klares Del von scharfem Geschnack und charakteristischem Geruche, spec. Gew. 1,104. Sind die Krystalle über 70° erwärmt, so erstarren sie erst nach wochenlangem Verweilen bei Temperaturen unter 0°, hat man sie aber bei 20° schmelzen lassen, so erstarrt die flüssige Masse leicht wieder beim Abkühlen (Flückiger³). Es ist neutral, optisch inactiv, siedet bei 232°, in Alkohol und Aether löslich. Es verhält sich passiv gegen fast alle Agentien, so gegen Natrium beim Erhitzen, gegen Chlorwasserstoff und Phosphor-pentachlorid, gegen wässrige und alkoholische Kalilauge, gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen saures schweflig-saures Natrium, gegen Hydroxylamin, gegen Aetzkalk, Zinkstaub und reducirtes Kupfer. Es enthält daher keine Hydroxylgruppe und kann weder ein Aldehyd noch ein Keton sein. Nur von Oxydationsmitteln wird es heftig angegriffen. Mit concentrirter Salpetersäure verpufft es, bei vorsichtiger Behandlung mit übermangansaurem Kalium liefert es Kohlsäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Propionsäure. Durch Chromsäure wird es unmittelbar zu Kohlsäure oxydirt. Durch Jod wird es vollständig zerstört, Chlor liefert sehr leicht zersetzbare Substitutionsproducte, durch vorsichtiges Bromiren entsteht krystallisirendes, bei 169,5° schmelzendes, C₁₀H₃Br₃O₂ (S. Schiffs⁴). Nach Poleck⁵) ist das Saffrol ein Cymol, dessen vier zum Benzolkern gehörende Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, also C₆O₂(C₄H₃)(C₃H₇).

Das Sassafrasöl löst sich in 4 bis 5 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew.

Das Del des Handels ist häufig verfälscht. Bei-

mengungen von Lavendelöl erkennt man an seinem geringeren specifischen Gewichte, doch dürfte dies wohl kaum als Verfälschungsmittel angewandt werden, da das Sassafrasöl einen weit geringeren Preis hat. Terpentingöl geht bei der Destillation mit Wasser vor dem Sassafrasöl über, die ersten Tropfen des Destillates schwimmen auf dem Wasser, und ist außerdem durch das Verhalten gegen Jod zu erkennen, Sassafrasöl wird von Jod ohne lebhafte Reaction gelb gefärbt. Nelkenöl bleibt bei der Destillation mit Kali zurück.

Schafgarbenöl. Blüten, Kraut, Wurzeln und Samen der Schafgarbe, *Achillea Millefolium*, enthalten Del, welches durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Das wässrige Destillat reagirt sauer. Das aus den Blüten und dem Kraute gewonnene Del ist dunkelblau gefärbt. Die Blüten von *Achillea Millefolium* var. *dilatata* geben ein gelbes bis grünes Del, die Wurzeln liefern farbloses Del. Es ist in jedem gleichen Volum Alkohol von 0,85 spec. Gew., größere Mengen dieses Weingeistes bringen Trübung und flockige Fällung hervor. Mit Jod erwärmt und verdickt es sich, ohne aber zu explodiren.

Schlangenzwurzöl. Aus den Rhizomen von *Aristolochia Serpentaria* erhält man 1 Proc. ätherisches Del, welches noch nicht näher untersucht worden ist. Canadisches Schlangenzwurzöl (Snake root oil), f. Asarumöl.

Sellerieöl. Der Samen, das Kraut und die Knolle von *Apium graveolens* liefern bei der Destillation mit Wasser ein wasserhelles Del von 0,881 spec. Gew., welches leicht in Alkohol löslich ist. Es wird in nicht unbedeutenden Mengen für den Pariser Markt gefertigt.

Senföl. Die Samen des schwarzen Senfes (*Brassica nigra* s. *Sinapis nigra*) enthalten kein fertig gebildetes ätherisches Del, sondern, ähnlich wie die bitteren Mandeln, einen Körper, der unter der Einwirkung eines hydrolytischen Fermentes neben anderen Zerfetzungsproducten Senföl liefert. Das absolut trockene Senfmehl ist geruchlos, in kochendem Wasser geworfenenes Senfmehl liefert ein geruchloses, fade schmeckendes Destillat, weil das hydrolytische Ferment, ebenso wie die Diastase des Malzes und das Emulsin der Mandeln, durch Erwärmen über 80° wirkungslos wird. Mit starkem Alkohol übergossenes Senfmehl giebt nach Zusatz von Wasser kein Senföl, weil das Ferment durch Alkohol coagulirt wird, aus gleichem Grunde verhindern Metallsalze, Kupfervitriol, Quecksilbersalze, verdünnte Säuren, Chlor, Gerbstoff die Bildung des Senföles. Vermischt man mit Wasser gekochtes Senfmehl, nachdem man es auf eine Temperatur von weniger als 60° abgekühlt hat, mit etwas weißem Senfsamen, so tritt sofort Bildung von Senföl ein. Der weiße Senfsamen für sich giebt kein Senföl. Das wirksame Ferment ist daher sowohl im schwarzen wie im weißen Senfe enthalten und hat alle wesentlichen Eigenschaften der Diastase. Man bezeichnet es als Myrosin und erhält es, indem man

1) Ann. Chem. 152, 88.

2) Jahresber. d. Chem. 1876, 910.

3) Jahresber. d. Chem. 1876, 910.

4) Chem. Ges. Ber. 17, 1935.

5) Chem. Ges. Ber. 17, 1940.

den zerquetschten Senffamen mit kaltem Wasser übergießt, die Lösung filtrirt, bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Syrupconsistenz verdampft und mit möglichst wenig Alkohol so lange vermischt, bis keine Flocken mehr ausgeschieden werden. Diese werden nach dem Abfiltriren der weingeistigen Flüssigkeit in wenig Wasser gelöst, die Lösung wird filtrirt und bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur eingetrocknet.

Der unter dem Einflusse des Myrosins das Senföl producirende Körper ist eine Säure, welche als Kaliumsalz in dem Samen enthalten ist. Dieses Salz ist zuerst von Buff¹⁾ beobachtet, seine Säure ist von ihm als Myronsäure bezeichnet. Später wurde das Salz von Ludwig und Lange²⁾ studirt, doch wiesen Will und Körner nach, daß die von Jenen gemachten Angaben nicht überall richtig seien.

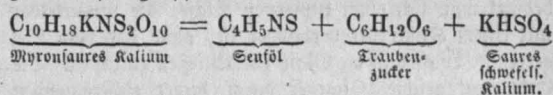
Man erhält das myronsaure Kalium nach Will und Körner³⁾, wenn man 2 Th. gepulverten, nicht entfetteten schwarzen Senffamen mit 2,5 bis 3 Th. Weingeist von 80 bis 85 Proc. so lange im Wasserbade im Sieden erhält, bis etwa ein Viertel des Weingeistes übergegangen ist, dann heiß auspreßt und den Rückstand noch einmal auf gleiche Weise behandelt. Von 1 kg Senffamen verbleiben dabei 660 bis 670 g getrocknete Masse. Diese wird fein gerieben und 12 Stunden lang mit ihrem dreifachen Gewichte kaltem Wasser macerirt, der Auszug wird abgepreßt und der Rückstand wieder zwei Stunden lang mit seinem doppelten Gewichte kaltem Wasser behandelt. Die wässrigen Auszüge vermischt man mit gefälltem, gut gewaschenem kohlensaurem Baryum und verdampft im Wasserbade rasch zur Syrupconsistenz. Versäunt man den Zusatz von kohlensaurem Baryum, so wird die Flüssigkeit beim Verdampfen stark sauer unter Zerfegung des myronsauren Kaliums. Der syrupartige Verdampfungsrückstand wird mit Alkohol von 85 Proc. zum Sieden erhitzt, die gelbliche Lösung abfiltrirt, und die verbleibende zähe Masse nochmals mit Alkohol bei Siedhitze behandelt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge überläßt man 24 Stunden der Ruhe, trennt den gebildeten gelblichen Niederschlag durch Filtration und destillirt von dem Filtrate den Weingeist im Wasserbade ab. Die rückständige Flüssigkeit wird filtrirt und auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Der so erhaltene gelbbraune Syrup erstarrt nach mehreren Tagen zur Krystallmasse. Diese wird mit Weingeist von 75 Proc. angerührt, abgepreßt und aus siedendem Alkohol von 84 bis 90 Proc. umkrystallisirt. Aus 1 kg Senffamen erhält man 5 bis 6 g reines myronsaures Kalium in Form kleiner, weißer, wawellitartig gruppirter, seidglänzender Nadeln. Aus Wasser krystallisirt bildet es kurze rhombische Säulen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral. Das krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser. Seine Zusammensetzung drückt die Formel $C_{10}H_{13}KNS_2O_{10}$ aus.

Das Salz zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten. Vermischt man seine wässrige Lösung mit Barytwasser, so entsteht nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryum, worin genau die Hälfte des Schwefels des angewandten Salzes enthalten ist. Es muß daher die Hälfte des Schwefels als Schwefelsäure im myronsauren Kalium gebunden sein.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit salpetersaurem Silber nach einigen Minuten eine Trübung, die sich nach und nach zu einem käsigen Niederschlage vereint, die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist stark sauer und reducirt alkalische Kupferlösung, sie enthält Zucker, dessen Identität mit dem Traubenzucker nachgewiesen ist. Das Silber Salz entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C_4H_5NS_2O_4$.

Behandelt man das in Wasser vertheilte Silber Salz mit Zink, so wird metallisches Silber gefällt, das Zink tritt aber nicht in die Verbindung ein, sondern diese bricht auf und bildet Senföl, C_4H_5NS , und schwefelsaures Zink.

Durch diese Reactionen ist in dem myronsauren Kalium die Anwesenheit einer Schwefelsäuregruppe, die des Traubenzuckers und des Senföles, nachgewiesen. Die Elemente des myronsauren Kaliums lassen sich daher folgendermaßen gruppirten denken:



In diese drei Producte wird das myronsaure Kalium, ohne Aufnahme der Elemente des Wassers, durch die Einwirkung des Myrosins gespalten. Versetzt man seine Lösung mit Myrosin, oder einem wässrigen Auszuge von weißem Senfe, so tritt sehr bald der charakteristische Geruch des Senföles auf, die Flüssigkeit nimmt eine stark saure Reaction an und trübt sich durch Ausscheidung von Schwefel. Die Abscheidung des Schwefels ist Folge einer secundären Zerfegung, dadurch herbeigeführt, daß das Senföl, C_4H_5NS , sich dabei theilweise zerlegt und in die Verbindung C_4H_5N , Cyanallyl, oder einen diesem isomeren Körper, und freien Schwefel zerfällt.

Ganz die gleichen Zerfegungen erfolgen bei der Maceration des Senffamens mit Wasser. Das Destillat enthält Senföl und wechselnde Mengen Cyanallyl.

Bei der Darstellung des Senföles giebt man dem holländischen Samen den Vorzug. In Rußland, Sa-repta, wird vielfach eine andere Varietät des Senfes, *Sinapis juncea*, verarbeitet. Der Samen wird fein gequetscht und in einer hydraulischen Presse möglichst von fettem Oele befreit. Es enthält der Samen etwa 35 Proc. fettes Oel, von welchem jedoch, da man, um eine Zerfegung des Myrosins zu vermeiden, nur kalt pressen kann, nicht mehr als etwa 20 Proc. gewonnen werden. Die verbleibenden Pressfuchsen werden gepulvert und gesiebt und alsdann in einem hölzernen Bottich mit etwa dem Doppelten ihres Gewichtes, oder soviel Wasser angerührt, daß ein nicht zu dünner Brei entsteht. Die Temperatur des Wassers ist dabei so zu reguliren, daß die breiige Masse etwa 40° warm ist. So bleibt die Mischung einige Stunden, zweckmäßig über Nacht, stehen,

¹⁾ Ann. Chem. 34, 223.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1860, 563.

³⁾ Ann. Chem. 125, 257.

wobei man, um eine Verdunstung des sich bildenden Oeles zu vermeiden und zugleich zu verhüten, daß die Luft des Arbeitsraumes von den im höchsten Grade reizenden Oeldämpfen erfüllt werde, den Bottich dicht verschlossen hält. Bei einer Anfangstemperatur von 40°, und wenn man eine größere Temperaturabnahme möglichst dadurch vermeidet, daß man den Bottich an einem mäßig warmen Orte aufstellt, erfolgt die Bildung des Senföles bald. Fast unmittelbar nach dem Zugeben des Wassers bemerkt man den scharfen Geruch des Oeles, der sich verstärkt in dem Maße, wie die Einwirkung des Myrosins auf das myrosinsaure Kalium fortschreitet. Diese Einwirkung erfordert eine gewisse Zeit, gerade so wie die Diastase längere Zeit gebraucht, um Stärkemehl zu verzuckern. Würde man zu früh zur Destillation schreiten, so würde man eine ganz ungenügende Ausbeute an Senföl erhalten, man würde das Myrosin durch das Kochen unwirksam machen, ehe es Zeit gehabt hat, die ganze Menge der Myrosinsäure zu zersetzen.

Nach genügender Einwirkung bringt man den Brei zur Destillation, man verdünnt ihn dabei mit dem Wasser, welches bei der vorhergehenden Destillation mit dem Oele gemengt übergegangen ist, theils um ihm einen höheren Grad von Flüssigkeit zu ertheilen, theils um das in dem Wasser gelöste Del zu gewinnen. Bei der Destillation bedient man sich einer kupfernen Blase, die unmittelbar mit einem Kühlrohre verbunden ist, ohne das vom Del getrennte Wasser in die Blase zurückfließen zu lassen. Die Erhitzung geschieht immer durch direct einströmenden Dampf. Die Destillation wird möglichst rasch ausgeführt, um die Dämpfe des Oeles und das Del selbst möglichst kurze Zeit mit den Metallwänden des Apparates in Berührung zu lassen, weil das Kupfer entschweifend auf das Del wirkt. Nach der ersten Destillation erscheinen die inneren Theile des Apparates in Folge der Bildung von Schwefelkupfer geschwärzt, bei der folgenden Destillation schützt dieser Ueberzug von Schwefelkupfer das Metall vor dem weiteren Angriffe und verhindert dadurch eine weitergehende Zerstörung des Apparates und Zerfetzung des Oeles bei folgenden Operationen. Manche Fabrikanten sollen, um den gleichen Zweck zu erreichen, vor dem ersten Gebrauche des für die Gewinnung des Senföles bestimmten Apparates Schwefelwasserstoff durch denselben leiten.

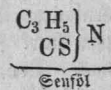
Die Destillation des Oeles erfolgt leicht und verhältnißmäßig rasch. Man fängt das gemeinsam übergehende Del und Wasser in einer geräumigen Glasflasche auf, in welcher das Del sich unter dem Wasser ablagert. Selbst bei sorgfältigster Kühlung ist dabei nicht zu vermeiden, daß der intensive Geruch des Oeles sich in dem Arbeitsraume verbreitet und den Aufenthalt daselbst höchst unangenehm macht, eine gleichzeitige Darstellung anderer wohlriechender Oele in demselben Locale würde geradezu unmöglich sein. In der Fabrik von Schimmel u. Co. in Leipzig verhindert man die Verbreitung jeglichen Geruches auf eine höchst einfache Weise so weit, daß man nicht das Geringste von der Anwesenheit des Senföles bemerkt. Man verbindet den Ablauf des Kühlrohres mit dem Halse der Sammelflasche mit feuchter Blase und führt vom unteren Ende des Kühlrohres, so daß der Abfluß des Destillates nicht dadurch gehemmt wird,

ein vertical aufsteigendes Rohr durch das Dach direct ins Freie.

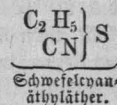
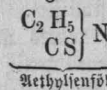
Das Gemenge von Del und Wasser bleibt in der Flasche so lange stehen, bis beide sich vollständig getrennt haben. Man gießt dann das Wasser ab, um es bei der nächsten Destillation zur Verdünnung des Breies zu verwenden, trennt die letzten Reste des Wassers von dem Oele in einem Scheidetrichter und läßt das Del, um es vollständig zu klären, durch ein trockenes Papierfilter fließen.

Das Senföl ist eine leicht bewegliche, im frischen Zustande wasserhelle, gewöhnlich aber gelblich oder gelb gefärbte Flüssigkeit von 1,010 spec. Gew. und 148° Siedepunkt. Von höchst durchdringendem, die Augen zum Thränen reizendem, die Athmungsorgane heftig irritirendem Geruch, auf die Haut gebracht, bewirkt es heftige Entzündung und zieht Blasen. Seine Zusammensetzung wird durch die oben bereits angeführte empirische Formel C_3H_5NS ausgedrückt.

Das Senföl ist der Repräsentant einer großen Gruppe von Körpern, welche gleiche Zusammensetzung mit den Aethern der Schwefelcyanwasserstoffsäure haben, diesen isomer, aber wesentlich von ihnen verschieden sind. Das eigentliche Senföl enthält das einwerthige Alkoholradical, $Allyl$, C_3H_5 , neben der zweierthigen Atomgruppe CS , beide zusammengehalten durch ein Stickstoffatom. Der entsprechende Schwefelcyanallyläther von gleicher Zusammensetzung enthält dagegen das $Allyl$ neben der einwerthigen Cyangruppe CN und beide sind durch ein zweierthiges Schwefelatom verbunden. Es ist demnach:



Ebenso wie hier das $Allyl$ in beide Verbindungen eintritt, so bilden wahrscheinlich alle Alkoholradicale die beiden entsprechenden Verbindungen, so das Methyl, Aethyl, Butyl, Amyl von der Reihe der Fettsäurealkohole, das Phenyl und Tolyll von der Reihe der aromatischen Verbindungen, aus der Oelsäurereihe das Vinyl, $Allyl$ und Crotonyl (A. W. Hofmann¹). Es unterscheiden sich diese Verbindungen von den $Allyl$ -verbindungen nur dadurch, daß sie an Stelle des $Allyls$ eines dieser anderen Radicale enthalten; so z. B. die Aethylverbindungen:



Man hielt früher beide für identisch und nannte das Senföl Schwefelcyanallyläther oder Schwefelcyanallyl, bis Hofmann wesentliche Verschiedenheiten beider auffand und ihre Isomerie nachwies.

Die Verschiedenheiten beider Reihen von Körpern bestehen in Folgendem²;

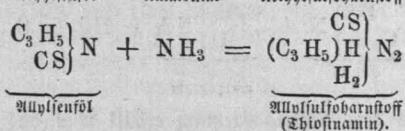
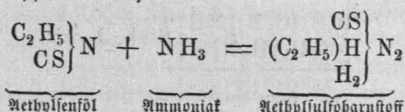
1. Der Siedepunkt der Senfölkreihe liegt niedriger als der der Schwefelcyanätherreihe. Aethyls

¹) Chem. Ges. Ber. 1, 25, 169, 201; 2, 116, 452.

²) Chem. Ges. Ber. 1, 176.

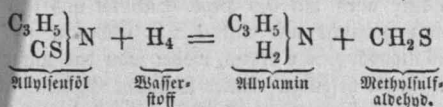
senföl siedet bei 134°, das isomere Schwefelcyanäthyl bei 146°.

2. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Körper der Senfölsreihe entstehen Harnstoffe, welche sich von dem gewöhnlichen Harnstoffe nur dadurch unterscheiden, daß sie an Stelle der Atomgruppe CO die Atomgruppe CS enthalten:

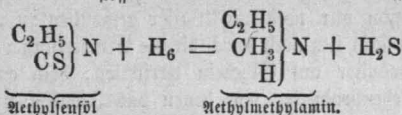
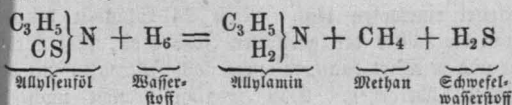


Die Aether der Schwefelcyanwasserstoffsäure werden von Ammoniak entweder gar nicht, oder doch nur sehr schwierig angegriffen.

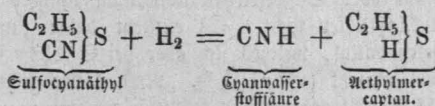
3. Wasserstoff im Entstehungsmoment zerlegt die Senföls derart, daß je zwei Atome Wasserstoff sich in die Atomgruppe CS einschließen, und so eine Verbindung CH₂S oder Methylsulfaldehyd bilden, während zwei weitere Wasserstoffatome sich an den verbleibenden Rest anlegen und ein Ammoniak oder eine Aminbase bilden:



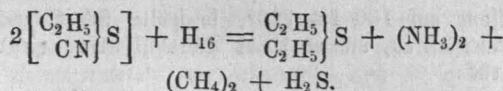
Daneben verläuft jedoch eine zweite Reaction, bei der 6 Atome Wasserstoff unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff mit dem Senföl sich verbinden, hierbei treten noch neben Schwefelwasserstoff verschiedene Producte auf, beim Allylsenföls Methan, CH₄, während beim Aethylsenföl ein Kohlenwasserstoff sich nicht ausscheidet, sondern sich zu der entstehenden Aminbase hinzuaddirt, und Aethylmethylamin bildet:



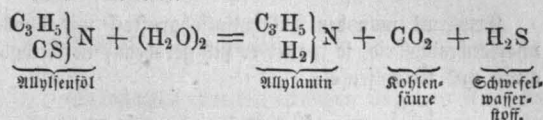
Unter gleichen Umständen liefern die isomeren schwefelcyanwasserstoffsauren Aether als Hauptzerlegungsproducte Cyanwasserstoffsäure und Mercaptan, so das Sulfocyanäthyl:



Auch hier verlaufen secundäre Prozesse, als deren Producte Methylamin, Schwefeläthyl, Ammoniak, Methan und Schwefelwasserstoff auftreten; das Methylamin, entstanden dadurch, daß die Cyanwasserstoffsäure vier weitere Wasserstoffatome aufgenommen hat, die übrigen nach folgender Gleichung:

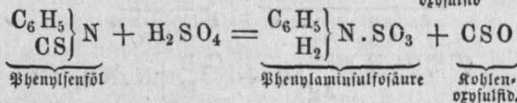
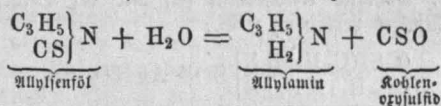


4. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, oder leichter beim Erwärmen mit Salzsäure auf 100° zerlegen sich die Senföls in die Aminbase, Kohlenensäure und Schwefelwasserstoff:



Die entsprechenden Schwefelcyanäther werden vom Wasser kaum angegriffen, unter der Mitwirkung concentrirter Salzsäure treten als schließliche Spaltungsproducte Schwefeläthyl, Ammoniak, Kohlenensäure und Schwefelwasserstoff auf.

5. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf die Senföls sehr energisch, unter Ausbrausen entwickelt sich ein brennbares Gas, welches als Kohlenoxydsulfid, CSO, erkannt wurde, während die Aminbase, mit Schwefelsäure oder mit SO₃ vereinigt, entweder als schwefelsaures Salz oder als Aminsäure zurückbleibt. Erstere Reaction verläuft beim Aethyl- und Allylsenföls, letztere beim Phenyl- und Toluylsenföls, z. B.:

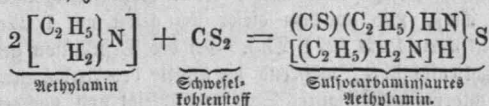


Bei gleicher Behandlung der Schwefelcyanäther wird Kohlenensäure und schweflige Säure gebildet, die Aethylgruppe wird an Schwefel gebunden abgeschieden, der Stickstoff in Ammoniumsals verwandelt.

6. Bei der Behandlung mit Salpetersäure tritt bei den Senföls das Alkoholradical, mit Stickstoff vereinigt, als Aminbase aus. Die Atomgruppe CS wird vollständig oxydirt und liefert Kohlenensäure und Schwefelsäure. Die Aether der Sulfocyanwasserstoffsäure liefern bei gleicher Behandlung Sulfosäuren.

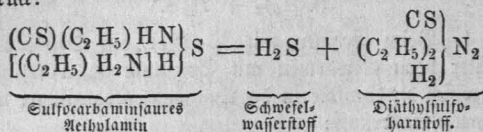
Alle diese Reactionen lassen keinen Zweifel darüber bestehen, daß man es bei den gleich zusammengesetzten Körpern mit Verbindungen von total verschiedenem Charakter zu thun habe.

Die Senföls lassen sich leicht nach Hofmann künstlich darstellen. Man geht dabei von den Aminbasen aus, diese verbinden sich unmittelbar mit Sulfocohlenensäure, Schwefelkohlenstoff, und bilden sulfocarbaminsaure Salze, gerade so wie das Ammoniak sich mit dem Kohlenensäureanhydrid zu carbaminsaurem Ammonium verbindet, z. B.:

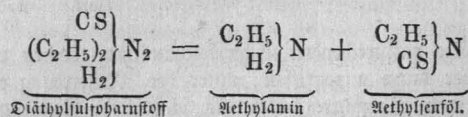


Erwärmt man das sulfocarbaminsaure Aethylamin anhaltend auf 100°, oder erhitzt man seine alkoholische

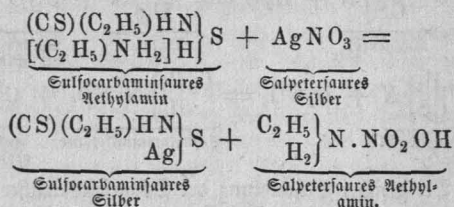
Lösung auf 100 bis 120°, so spaltet sich Schwefelwasserstoff ab, und es bleibt Diäthylsulfoharnstoff zurück:



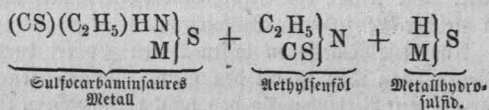
Erwärmt man den Diäthylsulfoharnstoff mit Phosphorsäureanhydrid, so spaltet er sich geradeauf in Aethylamin und Aethylsenföl:



Dieses Verfahren, welches also im Wesentlichen darauf beruht, dem sulfocarbaminsauren Aethylamin nach einander 1 Mol. Schwefelwasserstoff und 1 Mol. Aethylamin zu entziehen, läßt sich für die Bereitung der Senföle, mit Ausnahme derer der aromatischen Reihe, bedeutend abkürzen. Fügt man zu der Lösung des sulfocarbaminsauren Aethylamins ein Metallsalz, z. B. salpetersaures Silber oder Quecksilberchlorid, so bildet sich ein entsprechendes Metallsalz der Sulfocarbaminsäure, während Aethylamin sich mit der Säure des Metallsalzes verbindet, z. B.:

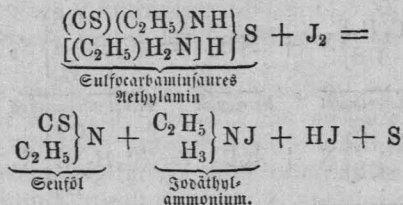


Die sulfocarbaminsauren Metalle, sowohl das Silber- wie das Kupfer-, namentlich das Quecksilbersalz, haben die Eigenschaft, in ihren Lösungen schon nach einiger Zeit, momentan aber beim Sieden, sich zu zersetzen in ein Metallhydrofufid, welches selbst sich wieder in Schwefelwasserstoff und Schwefelmetall zersetzt, und in Senföl:



Danach gestaltet sich die Darstellung des Aethylsenföls höchst einfach. 2 Mol. Jodäthyl (312 Th.) bringt man mit alkoholischem Ammoniak zusammen, erhält einige Zeit im Kochen, wobei man das Destillat zurückfließen läßt, und fügt dann so viel Kalihydrat zu, wie erforderlich ist, die gebildeten Basen frei zu machen, also 2 Mol. oder 112 Th., und destillirt. Das Destillat versetzt man mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff (76 Th.), und nachdem dieser sich gelöst mit 1 Mol. Quecksilberchlorid (271 Th.). Bei der Destillation geht Aethylsenföl über, während die Hälfte des Aethylamins als chlorwasserstoffsaures Salz zurückbleibt und, nachdem das Senföl überdestillirt ist, durch Zusatz von Kalihydrat und Destillation wiedergewonnen werden kann.

Nach einer anderen Bildungsweise kann man die Anwendung des Quecksilberchlorids umgehen. Fügt man zu der Lösung des sulfocarbaminsauren Aethylamins eine alkoholische Jodlösung, so lange wie diese noch entfärbt wird, so wird das Salz direct gespalten in Senföl, Jodäthylammonium, Jodwasserstoffsäure und sich abscheidenden Schwefel:



Aus dem Reaktionsgemisch erhält man das Senföl durch Destillation und Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillate.

Das eigentliche Senföl, oder das Aethylsenföl läßt sich genau auf dieselbe Weise darstellen wie das Aethylsenföl, mit dem einzigen Unterschiede, daß man dabei statt des Jodäthyls Jodallyl verwendet. Zur Darstellung des Jodallyls geht man vom Aethylalkohol aus, welchen man am besten nach dem Verfahren von Tollens und Penninger¹⁾ erhält. 1 Th. entwässerte Oxalsäure wird mit 0,5 Proc. Salmiak und 0,5 Proc. Kochsalz gemischt und mit 4 Th. Glycerin in einem Destillationsapparate erhitzt, wobei man das unter 195° Uebergehende beseitigt. Unter lebhafter Gasentwicklung steigt die Temperatur und ist möglichst innerhalb der Grenzen von 220 bis 230° zu halten, erst nach längerer Zeit soll das Thermometer 260° erreichen, bei welchem Wärmegrade die Operation unterbrochen wird. Der rohe Aethylalkohol wird mit kohlensaurem Kalium entwässert und dann über etwas Aetkali rectificirt. Zur Umwandlung des Aethylalkohols in Jodallyl bringt man 254 Th. Jod und 20 Th. amorphen Phosphor in einen Destillationsapparat, in welchen man nach und nach 160 Th. Aethylalkohol eintropfen läßt. Nach 24 Stunden destillirt man die Hälfte des gebildeten Jodübers ab, fügt Wasser zu und destillirt dann, so lange noch Deltropfen mit dem Wasser übergehen. Das Jodallyl braucht nach der Destillation nur noch mit Wasser gewaschen zu werden. Jodallyl läßt sich auch durch directe Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin darstellen, doch entstehen dabei Nebenproducte, von denen das Jodallyl nur auf Umwegen zu trennen ist.

Leichter noch als nach dem Hofmann'schen Verfahren erhält man das Senföl nach Zinin²⁾, indem man eine alkoholische Lösung von Jodallyl mit Schwefelcyanalkalium oder Schwefelcyanammonium längere Zeit am Rückfluskkühler kocht. Es entsteht dabei zunächst Schwefelcyanallyl, welches sich aber bei Siedhitze leicht in Senföl umsetzt (Gerlich³⁾). Nach dieser Methode wird das Senföl gegenwärtig technisch gewonnen.

Das Senföl des Handels ist oft verfälscht und enthält häufig, ohne daß eine absichtliche Verfälschung statt-

1) Ann. Chem. 156, 134, 143.

2) Ann. Chem. 95, 128.

3) Ann. Chem. 178, 80.

gefunden hätte, große Mengen von Cyanallyl, oder einen diesem isomeren Körper. In letzterem Falle wird das Senföl nicht in Wasser unterinken, und ein um so viel geringeres specifisches Gewicht zeigen, je mehr dieser Verbindung zugegen ist. So hatte Will aus zuverlässigster Quelle ein Senföl von 0,965 spec. Gew., worin nahezu die Hälfte Cyanallyl. Die meisten Beimengungen lassen sich leicht durch fractionirte Destillation einer kleinen Probe erkennen. Bei reinem Senföle geht bei 100° nichts über. Erhält man beim Erwärmen im Wasserbade ein Destillat, so fügt man wenige Tropfen Wasser zu; tritt klare Mischung ein, so ist Alkohol zugegen; scheiden sich schwere Deltropfen ab, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Schwefelkohlenstoff vor. Ein Tropfen des nicht mit Wasser vermischten Destillates wird dann mit etwa 2 ccm einer alkoholischen Kalilösung geschüttelt, nach erfolgter Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit einigen Tropfen schwefelsaurem Kupfer vermischt. Bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff entsteht ein citrongelber Niederschlag von xanthogenem Kupferoxydul. Ganz geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff, die sich bis zu etwa 0,5 Proc. in jedem natürlichen, wie künstlichen Senföle finden, können sich bei dieser Probe der Wahrnehmung entziehen. Diese lassen sich nach A. W. Hofmann¹⁾ aber noch nachweisen, wenn man das Senföl in einem Kolben im Wasserbade gelinde erwärmt und dabei einen langsamen Luftstrom in einzelnen Blasen zuerst durch das Senföl und dann durch Kalihydratlösung treibt. Der in der Luft abgedunstete Schwefelkohlenstoff wird von dem Kali als Xanthogenat gebunden und kann nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Kupfersulfat erkannt werden. Quantitativ kann man nach Hofmann (l. c.) den Schwefelkohlenstoff durch Umwandlung desselben in seine Triäthylphosphinverbindung bestimmen. Beginnt die Destillation des Oeles erst bei etwa 116°, und erhält sich bei dieser Temperatur der Siedepunkt constant, so besteht das nicht scharf, sondern angenehm lauchartig riechende, ölige Destillat aus Cyanallyl.

Ein Gehalt an Alkohol giebt sich auch zu erkennen, wenn man einige Tropfen des Senföles in Wasser fallen läßt. Reines Senföl lagert sich dabei als klarer Tropfen am Boden des Gefäßes ab, bei einem Weingeistgehalt von 1 bis 2 Proc. wird der Tropfen nach Verlauf einer Minute opalescirend, bei 3 Proc. Alkohol sofort milchig weiß.

War die Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff nachgewiesen, so mischt man in einem trockenen Gefäße 50 Tropfen möglichst kalter Schwefelsäure mit 5 Tropfen Senföl. Reines Senföl löst sich dabei zu einer klaren, gewöhnlich etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit. Bei Anwesenheit von Petroleum scheidet dieses sich in Form kleiner Tröpfchen aus. Bei dieser Prüfung ist zu beachten, daß die Schwefelsäure möglichst kalt sei, da schon bei mittlerer Stubenwärme durch die Schwefelsäure die oben angeführte Zersetzung des Senföles unter Entwicklung von Kohlenoxydsulfid eintritt, und die kleinen Gasbläschen desselben leicht mit Deltropfen verwechselt werden können. Dasselbe gilt in Bezug auf die von

der deutschen Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfungsmethode, nach welcher das Senföl, mit dem dreifachen Volum Schwefelsäure geschüttelt, nach 12 Stunden in eine dicke, krystallinische, nicht braun gefärbte Masse übergehen soll. Das Senföl wird dabei in schwefelsaures Allylamin verwandelt. Eine dunkle Färbung desselben würde eine Verfälschung mit anderen ätherischen Oelen nachweisen.

Spiköl, s. Lavendelöl.

Spiräaöl. In den Blüthen und dem Kraute von *Spiraea ulmaria* ist ein Del enthalten, welches durch Destillation mit Wasser gewonnen werden kann (Ettling¹⁾, Pagenstecher 1834). Da das Del nicht unbedeutend löslich in Wasser ist, so destillirt man den wässerigen Theil des Destillates über frisches Kraut und sammelt aus dem letzten Wasser das noch darin Gelöste durch ununterbrochene Destillation, bis sich kein Del mehr abscheidet. Oder man schüttelt den wässerigen Theil des Destillates mit Petroleumäther aus und verdampft das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur. Das Del ist ein Gemenge von Salicylaldehyd, salicyliger Säure, spirige Säure (s. Cumarin) und einem indifferenten Del. Das letztere läßt sich durch Schütteln des Oeles mit wässerigem Kali, welches sich mit dem Salicylaldehyd verbindet und diesen löst, abscheiden. Es beträgt etwa 3 Proc. vom Gewicht des rohen Oeles. Den Salicylaldehyd erhält man, indem man die wässerige Lösung des Kaliumsalzes, welches bei der Abscheidung des indifferenten Oeles gewonnen wird, mit Phosphorsäure sauer macht und destillirt. Man unterbricht die Destillation, wenn der übergehende Theil in Form von Nadeln zu sublimiren beginnt, dadurch verursacht, daß im Del neben dem Salicylaldehyd eine geringe Menge von Salicylsäure enthalten ist.

Salicylaldehyd ist eine farblose ölige Flüssigkeit, von einem Geruch, der an den des Bittermandelöls erinnert. Er erstarrt bei -20° , siedet bei $196,5^{\circ}$, spec. Gew. 1,173. Er ist in Wasser schwer, aber viel leichter als die ätherischen Oele löslich, leicht in Alkohol und Aether löslich. Gegen Pflanzenfarbstoffe zeigt er ein eigenthümliches Verhalten, seine Lösungen röthen anfangs Lackmus, nach kurzer Zeit wird die Farbe zerstört, das Papier erscheint bleicht.

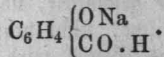
Die Zusammensetzung des Salicylaldehyds wird durch die Formel $C_7H_6O_2$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ | \\ COH \end{matrix}$ bezeichnet. Er enthält, wie alle Aldehyde, die Atomgruppe COH, unterscheidet sich aber dadurch von den übrigen, daß er noch eine, an die Atomgruppe C_6H_4 angelagerte Hydroxylgruppe enthält, deren Wasserstoff sowohl durch Metalle, wie Alkoholradicale, wie auch durch Säureradicalen vertretbar ist. Während er einerseits sich wie ein Aldehyd verhält, indem er z. B. mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen eingeht, durch Einwirkung von Sauerstoff abgebenden Agentien in die sauerstoffreichere Salicylsäure verwandelt wird, verhält er sich andererseits

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 13, 1732.

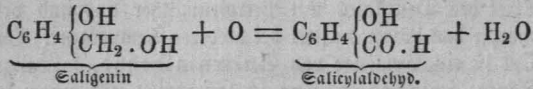
Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

¹⁾ Ann. Chem. 35, 247.

wie die Phenole, indem das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Metalle vertretbar ist:

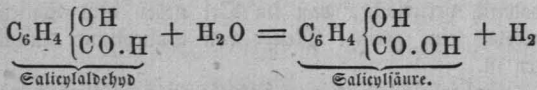


Salicylaldehyd läßt sich künstlich darstellen, indem man Salicylalcohol oder Saligenin mit Chromsäure destillirt. Ein Gemisch von 3 Th. Saligenin und 3 Th. dichromsaurem Kalium übergießt man in einer Retorte mit 24 Th. Wasser, fügt $4\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, welche vorher mit 12 Th. Wasser verdünnt war, hinzu und destillirt, bis 20 Th. Flüssigkeit übergegangen sind. Zu dem in der Retorte verbleibenden Rückstande fügt man noch 20 Th. Wasser und destillirt von Neuem, bis eine gleiche Menge Flüssigkeit übergegangen ist. Man erhält dabei Salicylaldehyd theils als schweres Oel, theils im Wasser gelöst und trennt es von dem Wasser wie oben beschrieben. Das Saligenin ist der Alkohol der Salicylsäure, die Bildung des Salicylaldehyds erfolgt dadurch, daß dem Alkohol 2 At. Wasserstoff entzogen werden:

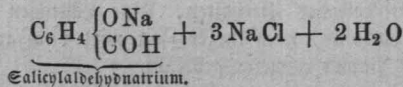
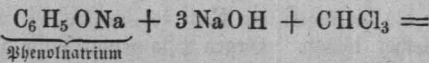


Der Salicylaldehyd, welcher außer in der Spiraea ulmaria auch in Spiraea digitata, lobata, filipendula, in Crespis foetida (Wicke¹⁾, in dem Secret der Larven von Chrysomela populi (Kiebig u. Schweizer) vorkommt, charakterisirt sich dadurch, daß seine wässrige Lösung auf Zusatz von Alkalien sich gelb färbt und mit Eisenoxydsalzen vermischt eine violettrothe Färbung annimmt. Die Verbindungen mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich, gelb gefärbt, die meisten übrigen unlöslich.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure:



Künstlich läßt sich Salicylaldehyd durch Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Phenolnatrium darstellen (Reimer u. Tiemann²⁾):



Zu einer Lösung von 20 Th. Natronhydrat in 30 bis 35 Th. Wasser fügt man 10 Th. Phenol und läßt in die 50 bis 60° warme Lösung, in einem am Rückflußhühler befindlichen Kolben, nach und nach 15 Th. Chloroform einfließen. Die Flüssigkeit erhitzt anfangs freiwillig bedeutend, beim Nachlassen der Reaction erwärmt man, hält etwa eine halbe Stunde im Kochen und destillirt endlich geringe Mengen von unzerseht gebliebenem Chloroform ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Salzsäure stark angeäuert, wodurch ein dickflüssiges, rothgefärbtes Oel abgeschieden wird, und

dann durch direct einströmenden Wasserdampf destillirt. Der gebildete Salicylaldehyd, nebst etwas unzersehtem Phenol, geht mit dem Dampfe über. Die condensirte Flüssigkeit wird mit Aether angeschüttelt, wodurch dem Wasser beide Bestandtheile entzogen werden. Die ätherische Flüssigkeit wird mit einer warmen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, aus welcher beim Erkalten die Aldehydverbindung, die durch Säuren oder Alkalien zu zersetzen ist, krystallisirt. Außer dem Salicylaldehyd entsteht zugleich das isomere Paraoxybenzoesäurealdehyd, welches im Destillationsrückstande verbleibt, und außerdem ein harziger Rosolsäure enthaltender Körper. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylaldehydnatrium entsteht Cumarin, s. d.

Sternanisöl, s. Anisöl.

Tannenzapfenöl, s. Terpentinöl.

Templinöl, s. Terpentinöl.

Terpentinöl. Dieses Oel wird von allen Coniferen in größerer oder geringerer Menge producirt, es findet sich in eigenen Oel- oder Harzgängen aufgespeichert, die nach der Verletzung ein Gemenge von Terpentinöl und Harz als weichen Balsam ausfließen lassen. Dieser Balsam, gewöhnlich Terpentin genannt, wird destillirt und liefert dabei flüchtiges Terpentinöl und als nicht flüchtigen Rückstand Harz. Je nach der in den einzelnen Ländern durch Boden- und Bitterungsverhältnisse begünstigten Cultur dieser oder jener Coniferenart zieht man zur Gewinnung des Terpentinöls verschiedene Pinus-, Larix-, Abies-Arten heran. Die davon gewonnenen Terpentine unterscheiden sich äußerlich wenig, bei den Eigenschaften der daraus dargestellten Oele kommen aber einzelne ganz bestimmte Verschiedenheiten vor.

Die Terpentine sind beim Ausfließen vollständig klar; einige Arten werden jedoch bald, namentlich bei feuchter Witterung, trübe, indem einer ihrer Bestandtheile durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft krystallinisch wird. Darnach unterscheidet man gemeine und feine Terpentine, erstere trübe werdend, letztere klar bleibend.

Gemeine Terpentine finden die meiste Verwendung, sind unter einander sehr ähnlich, weich bis honigartig, körnig, trübe, werden beim Erwärmen wieder klar. Die hauptsächlichsten Handelsorten sind:

1. Deutscher Terpentin, stammt von Pinus silvestris L., rotundata Link, nigra Link, Picea vulgaris Link. Zur Gewinnung des Terpentinöls wird im Frühjahr dicht über dem Boden ein horizontaler Einschnitt in die Rinde des Baumes gemacht und oberhalb desselben durch einen Arthieb ein Stück des Holzes abgeschlagen. Die Lücke wird nach unten schalenförmig ausgearbeitet, um so einen Behälter zu schaffen, in welchem der aus den Harzgängen ausfließende Terpentin sich sammelt. Der Terpentin wird entleert, sobald die Behälter im Stamme sich füllen und dann, zur Entfernung von größeren Verunreinigungen, einer primitiven Filtration unterzogen. Die Gewinnung dauert bis zum

¹⁾ Ann. Chem. 83, 175; 91, 374.

²⁾ Ber. Chem. Ges. 9, 423, 821.

Monate October; das dann noch Ausfließende läßt man am Stamme erhärten, wodurch die Wunden sich verstopfen. Im folgenden Februar wird das erhärtete Harz (s. Fichtenharz) entfernt und die Wunde angefrischt, worauf der Ausfluß von Neuem beginnt. Ein 30 jähriger Baum dient in dieser Art bis zum hundertsten Jahre.

Frisch ist dieser Terpentin halbflüssig, zähe, klebrig, riecht eigenthümlich widrig, schmeckt unangenehm, löst sich leicht und vollständig in absolutem Alkohol, giebt bei der Destillation bis 32 Proc. ätherisches Del.

Ueberdorben fand darin neben zwei verschiedenen ätherischen Oelen und einem bitteren Extractivstoffe zwei Harze, die er Pinin- und Silvin-säure, Berzelius Alpha- und Betaharz nannte; nach Untersuchungen von Wahl enthält er aber nur eine einzige Säure, Abietinsäure. Die Bestandtheile sind in sehr wechselnder Menge darin enthalten, in Folge verschiedener Gewinnung, Aufbewahrung, längerer oder kürzerer Dauer der Einwirkung der Luft zc.

2. Französischer Terpentin, stammt von *Pinus Pinaster Ait.* (*maritima Dec.*), wird in der Umgegend von Bordeaux ähnlich wie der vorige gewonnen; man reinigt ihn, indem man ihn durch StrohfILTER gießt, oder ihn in Kästen mit doppeltem Boden, deren oberster durchlöchert ist, der Sonnenwärme aussetzt, wodurch er vollständig frei von Verunreinigungen ausfließt. Er ist dem vorigen ähnlich, trocknet aber leichter aus, erhärtet beim Mischen mit $\frac{1}{16}$ Th. gebrannter Magnesia und liefert bei der Destillation bis 25 Proc. ätherisches Del. Laurent fand darin ein eigenthümliches Harz von saurem Charakter, das er Pimarsäure nannte.

3. Amerikanischer Terpentin, stammt von *Pinus palustris Ait.* und *Taeda L.*, wird gewonnen, indem man etwa 10 cm über der Basis des Stammes eine Höhlung macht und darüber die Rinde entfernt; der an dieser verletzten Stelle ausfließende Balsam sammelt sich in der Höhlung. Er ist dem vorigen ähnlich, giebt frisch bei der Destillation aber nur etwa 17 Proc. Del, das von dem des vorigen verschieden ist. Er wird theils im Productionslande verbraucht, theils kommt er, besonders über England, in großer Menge in den Handel.

Feine Terpentine sind und bleiben klar, finden nur beschränkte Anwendung; von den Handelsorten sind zu unterscheiden:

1. Venetianischer Terpentin, stammt von *Larix decidua Mill.* Nach v. Mohl gewinnt man ihn im südlichen Tyrol, indem man ein bis in das Centrum reichendes, 2 bis 3 cm weites Loch etwa 30 cm hoch über dem Boden in den Stamm bohrt, dieses dann fest durch einen Stopfen verschließt und den im Laufe des Sommers sich darin ansammelnden Balsam im Herbst abzieht, dann verschließt man das Loch wieder gut und erhält im folgenden Jahre neue Ausbeute aus demselben Loch; ein Baum liefert so jährlich etwa 100 bis 300 g. Im Thale St. Martin in Piemont, zwischen dem Mont Genis und Montviso, bohrt man die Stämme an der Südseite an verschiedenen Stellen an, ebenfalls 2 bis 3 cm weit, aber nicht so tief, paßt in die Löcher hölzerne Rinnen, die am Ende mit einem durchbohrten Pfropfen verschlossen sind und unter welche man Gefäße zum Auf-

fangen des ausfließenden Balsams setzt; hört der Ausfluß auf, so verstopft man das Bohrloch und überläßt den Baum 14 Tage lang der Ruhe, wonach er dann neue Mengen liefert; man erhält vom Stamme jährlich $3\frac{1}{2}$ bis 4 kg, doch mit Schaden für den Baum. Nach Link wird er einfach durch Oeffnen der Harzbeulen, die sich besonders oben am Stamme in großer Menge finden, gewonnen. Er ist anfangs milchig trübe, klärt sich aber nach einiger Zeit, ist farblos bis bräunlich gelb, zähe, fadenziehend, schmeckt bitter und riecht weniger unangenehm als der gemeine Terpentin; er liefert bei der Destillation 18 bis 25 Proc. ätherisches Del und trocknet sehr langsam ein; in absolutem Alkohol ist er leicht löslich, erhärtet, mit $\frac{1}{16}$ Th. Magnesia vermischt, nicht. Ueberdorben fand darin mehrere ätherische Oele von verschiedenen Siedepunkten.

2. Ungarischer Terpentin, stammt von *Pinus Pumilio Hünke*, fließt aus den abgeschrittenen Zweigspitzen aus, ist klar, blaßgelb und dünnflüssig, riecht und schmeckt feurig aromatisch.

3. Karpathischer Terpentin, Cedrobalsam, stammt von *Pinus Cembra L.*, ist farblos, klar dünnflüssig, riecht und schmeckt gewürzhaft, wachholderähnlich, scharf bitter. Die beiden letzten Terpentine kommen nur in geringen Mengen in den Handel.

4. Straßburger Terpentin, fließt aus den am Stamm von *Abies alba Miller* sich bildenden Harzbeulen nach dem Oeffnen aus und wird in Flaschen mit spitzer Mündung aufgefangen; er ist anfangs milchig trübe, wird aber durch Absetzenlassen und Filtriren leicht klar erhalten, ist dünnflüssiger als der venetianische, gelblich bis braungelb gefärbt, trocknet leicht ein, riecht angenehm citronenartig, schmeckt scharf und sehr bitter, löst sich nicht ganz in Alkohol und erhärtet beim Mischen mit $\frac{1}{16}$ Th. Magnesia.

Caillot fand darin 33,5 Proc. ätherisches Del und drei verschiedene Harze von saurem Charakter, darunter ein eigenthümliches, die Abietinsäure, und ein viertes indifferentes.

5. Canadischer Terpentin, Canadabalsam, wird in Canada und der Provinz Main nach Michaux von *Abies balsamea Dec.* wie der vorige gewonnen, ist frisch dünnflüssig, durchsichtig, farblos bis gelblich, von terpentinähnlichem, angenehmem Geruch und scharfem Geschmack, wird durch das Alter gelblich, dick und trocknet zuletzt ganz aus. Glückiger fand darin:

3u 100 Th.

Ätherisches Del	24,0
In Alkohol leicht lösliches Harz	59,8
In Alkohol unlösliches Harz	16,2

6. Cyprischer oder Chiosterpentin, wird von *Pistacia Terebinthus L.* auf den Inseln des griechischen Archipelagus, auch wohl von *P. vera L.* in Syrien gewonnen, ist klar oder auch getrübt, vielleicht in Folge wenig sorgfältiger Einsammlung oder durch das Alter, hat Honigconsistenz, ist grünlichgelb, riecht terpentin- und fenchelartig, schmeckt mastixähnlich gewürzhaft. In Aether ist er vollständig löslich.

Zur Gewinnung des Terpentindles ist der Terpentin zu destilliren. Diese Destillation wird gewöhnlich in einfachen Blasen mit directer Feuerung

häufig unter Zusatz von Wasser vorgenommen, dabei ist nicht zu vermeiden, daß Ueberhitzungen vorkommen, wobei das Harz theilweise zerstört wird. Eine Folge davon ist, daß das zurückbleibende Harz dunkel gefärbt und dadurch geringwerthiger wird, während das Terpentinöl durch die Zersetzungsproducte des Harzes verunreinigt wird. Weit zweckmäßiger bewirkt man die Destillation mit Dampf, wobei jede Ueberhitzung und Zersetzung des Terpentinöles unmöglich wird, so daß man ein helles Harz und ein Del von bester Beschaffenheit erhält.

Die Dampfdestillation des Terpentins läßt sich auf verschiedene Weise ausführen. Besonders geeignet dazu möchte ein Apparat sein, der von Biolette¹⁾ konstruirt und in mehreren französischen Fabriken eingeführt ist. Er bezweckt gleichzeitig die Destillation des Terpentins und eine Klärung des zurückbleibenden Harzes durch Filtration. Er besteht aus einer kupfernen Blase von solcher Größe, daß in jeder Operation 4000 kg Terpentin verarbeitet werden können. Die Heizung erfolgt durch einen äußeren Dampfmantel, durch eine im Innern der Blase liegende geschlossene Spirale und außerdem durch acht offene Röhren. Nach dem Füllen der Blase läßt man zunächst Dampf in den äußeren Mantel und die Spirale eintreten, um den Terpentin flüssig zu machen. Nach etwa zwei Stunden bläst man durch die acht Röhren Dampf in die geschmolzene Masse. Nach Beendigung der Destillation, die nach etwa 8 Stunden erfolgt, sperrt man den direct einströmenden Dampf ab und läßt den Dampf nur noch im Mantel und in der Spirale circuliren, um das in der Blase condensirte Wasser zu verdampfen und das Harz zu trocknen.

Das Harz ist alsdann zu filtriren. Dazu dient ein unmittelbar unter dem Abflußrohre der Blase aufgestellter hermetisch verschließbarer Cylinder von Kesselblech von 1,4 m Durchmesser und 1,5 m Höhe. Der Boden des Cylinders ist beweglich und wird durch einen Dampfmantel gebildet, durch dessen Mitte ein 12 cm weites Rohr geführt ist. Dieses Rohr ist oben mit einer gelochten Eisenplatte und diese mit einem Tuche bedeckt. Nach Befestigung des Bodens läßt man das geschmolzene Harz in das Filter fließen, verschließt die Einflußöffnung und leitet, nachdem der Boden durch den Dampfmantel erwärmt ist, directen Dampf in den oberen Raum des Filters, um durch dessen Druck das geschmolzene Harz durch das die Unreinigkeiten zurückhaltende Tuch zu pressen. Ist das Harz unten abgelaufen, so sperrt man den Dampf ab, löst die Verbindung des Bodens, nimmt diesen ab, um die zurückgebliebenen Unreinigkeiten zu entfernen, legt ein anderes Tuch auf und kann dann eine neue Filtration vornehmen.

Außer durch Destillation des Terpentins gewinnt man Terpentinöl als Nebenproduct bei der Verkohlung harzreicher Holzarten, s. Art. Essigsäure. Ferner durch Destillation von Fichten- und Kiefernadeln, Tannenzapfen, Kieferzweigen mit Wasser oder Dampf. Die aus letzteren Materialien gewonnenen Oele werden als Waldwollöl, Tannenzapfenöl, Templinöl bezeichnet.

Im Handel unterscheidet man folgende Oele:

Französisches Terpentinöl, namentlich in der Umgegend von Bordeaux aus dem Terpentin von *Pinus Pinaster* s. *Maritime* gewonnen. Die Terpentinproduction Frankreichs beträgt nach Biolette jährlich 450 000 Faß zu 350 kg. Das französische Terpentinöl ist farblos oder schwach gelblich, siedet bei 160°, spec. Gew. 0,864.

Englisches Terpentinöl, aus amerikanischem Terpentin von *Pinus Palustris* und *Pinus taeda* gewonnen, spec. Gew. 0,878.

Russisches Terpentinöl, aus dem Holze von *Pinus sylvestris* und *Pinus Ledebourii* stammend, wird zum Theil als Nebenproduct bei der trockenen Destillation von harzreichem Holze gewonnen und kann daher Bestandtheile des Holztheeres enthalten.

Deutsches Terpentinöl, aus dem Terpentin von *Pinus sylvestris*, *P. rotundata*, *P. nigra* und *Picea vulgaris* dargestellt.

Venetianisches Terpentinöl, aus dem Terpentin von *Larix decidua*.

Templinöl, durch Destillation der Zweige von *Pinus Pumilio*, *P. Mughas*, *Abies pectinata*, namentlich in Ungarn dargestellt. Es ist gelblich grün, von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruche.

Tannenzapfenöl, wahrscheinlich identisch mit Templinöl, durch Destillation der im Juni und Juli gesammelten Zapfen von *Pinus Abies* und *P. picea*. Die Fabrication beschränkt sich auf einige Gegenden Böhmens und der Schweiz. Es ist bräunlich oder gelblich grün.

Waldwollöl, durch Destillation der Fichten- und Kiefernadeln, der Rückstand wird auf sogenannte Waldwolle verarbeitet.

Die drei letzten Arten kommen in sehr geringen Mengen in den Handel, das Templin- und Tannenzapfenöl wird fast ausschließlich in Ungarn und Böhmen zu Einreibungen von Menschen und Thieren verwandt.

Die rohen Oele des Handels werden meist durch eine Destillation im Dampfströme rectificirt, wobei man eine geringe Menge von Kaltmilch (auf 200 Th. Del 1 Th. gebrannten Kalt) zusetzt, um freie Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, die durch Drydation des rohen Oeles entstanden sein können, zu binden und abzuschneiden. Filtr pharmaceutischen Gebrauch ist die Destillation von Zeit zu Zeit zu wiederholen, da das Del beim Aufbewahren sich verändert und dabei Eigenschaften annimmt, die dem frisch rectificirten Oele fremd sind.

Das rectificirte Terpentinöl ist eine klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und scharfem Geschnacke, von hohem Lichtbrechungsvermögen, Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. In Wasser unlöslich, in verdünntem Weingeist kaum löslich, Alkohol von 90 Proc. löst ein Zehntel seines Volums, mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar. Es löst Schwefel, Phosphor und verschiedene Harze. Der Siedepunkt der verschiedenen Oele liegt zwischen 160 und 180°, ihr specifisches Gewicht zwischen 0,850 und 0,890. Das specifische Drehungsvermögen ist bei den einzelnen Oelen ein verschiedenes, manche lenken die Ebene des polarisirten Lichts

¹⁾ Polyt. Journ. 169, 157.

strahles nach rechts, manche nach links ab, einzelne Oele zeigen ein Rotationsvermögen in demselben Sinne wie die Terpentine, aus denen sie gewonnen sind, andere haben ein entgegengesetztes Drehungsvermögen. Das englische Terpentinöl von *Pinus taeda* rotirt rechts, während der Terpentin, aus dem es destillirt ist, links rotirt; das französische Del rotirt links, ebenso wie der Terpentin; venetianisches Terpentinöl links, der venetianische Terpentin rechts.

Links rotirende Oele sind 1):

französisches Terpentinöl, $\alpha_D = -29,3$ (Wiedemann),

Templinöl, $\alpha_j = -107,6$ (Flückiger),

venetianisches Terpentinöl, $\alpha_j = -5,24$ (Guibourt u. Bouchardat).

Rechts rotirt:

englisches Terpentinöl, $\alpha_D = +14,15$ (Landoit),

russisches Terpentinöl, $\alpha_D = +40,29$ (Flawitzky).

Das Rotationsvermögen wird durch Erhitzung wesentlich modificirt. Ein englisches Del von $+18,6^\circ$ zeigt nach zweistündigem Erhitzen auf 200° ein entgegengesetztes Rotationsvermögen von $-9,9^\circ$. Ebenso wird das Rotationsvermögen durch Erhitzung mit Säuren oder Salzen regelmäßig vermindert, auch zeigen die verschiedenen Theile der fractionirten Destillation nie gleiche Ablenkung.

Letzterer Umstand deutet darauf hin, daß das Terpentinöl ein Gemenge verschiedener Körper sei, doch ist bislang eine Zerlegung des Oeles in verschiedene Bestandtheile noch nicht gelungen. Die abweichenden Eigenschaften sind vielleicht auf, künstlich leicht zu bewirkende, Polymerisationen, bei welchen das Terpentinöl in Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ übergeht, zurückzuführen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß solche Polymerisationen freiwillig eintreten.

Ueber die Constitution des Terpentinöles sind sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Unzweifelhaft davon ist nur sein naher Zusammenhang mit dem Cymol und dieses drückt Kekulé²⁾ durch die Formel $CH_3 \cdot C \begin{cases} CH:CH_2 \\ CH_2:CH \end{cases} \cdot C \cdot C_3H_7$ aus. Andere Constitutionformeln sind von Dppenheim³⁾, Tilden⁴⁾, von Armstrong⁵⁾ und von Flawitzky⁶⁾ gegeben worden.

In Verührung mit der Luft absorbirt das Terpentinöl Sauerstoff, wird dabei dickflüssiger und verharzt schließlich vollständig. Es verwandelt dabei einen Theil des Sauerstoffes in Ozon und zwar am reichlichsten bei niedrigerer Temperatur und bei reichlicher Belichtung, ohne dabei der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt zu sein. Das ozonisirte Terpentinöl scheidet aus Jodkalium Jod ab, färbt also Jodkaliumkleister blau, verwandelt schweflige Säure beim Schütteln in Schwefelsäure (Schönbein, Ringzett). Nach Anderen sind die oxydirenden Wirkungen des mit Sauerstoff länger in

Verührung gewesenen Terpentinöles nicht auf die Gegenwart von Ozon, sondern auf Bildung von Wasserstoff-superoxyd, oder gar auf Bildung von Oxyden des Stickstoffes zurückzuführen. Nach Schiff¹⁾ enthält solches Del einen Körper von den Eigenschaften eines Aldehyds.

Beim Kochen mit mäßig verdünnter Salpetersäure werden zahlreiche Oxydationsproducte gebildet, es destillirt Essigsäure, Cyanwasserstoffsäure, Propionsäure, Buttersäure, Kohlensäure entweicht gasförmig; ferner entstehen von nicht flüchtigen Verbindungen: Oxalsäure, Terephthalsäure, Terebinsäure u. a. Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure steigert sich die Oxydation bis zur Entzündung; auch Chromsäure bringt unter Umständen Entflammung hervor; ein Gemisch von Terpentinöl mit chlorsaurem Kalium wird durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure entzündet.

Beim Erhitzen des Terpentinöles unter starkem Drucke tritt zunächst die oben erwähnte Veränderung des Rotationsvermögens ein. Der Rückstand enthält dann zwei Verbindungen von dem Terpentinöle gleicher Zusammensetzung, aber bedeutend höherem Siedepunkte; die eine, Isoterebenten, siedet bei 176 bis 178° und riecht dem Citronenöle ähnlich, die andere, Metaterebenten, siedet bei 360° und hat einen unangenehmen Geruch. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder concentrirter Schwefelsäure, im letzteren Falle unter Entwicklung von schwefliger Säure, entstehen Tereben und Colophen (Deville). Beim Erwärmen von 4 Th. linksdrehendem Terpentinöl mit 1 Th. Alkohol und 1 Th. Schwefelsäure von 1,64 spec. Gew. entsteht ein optisch unwirksames Terpen von 175° Siedepunkt (Flawitzky²⁾). Vermischt man Terpentinöl von rechts- oder linksseitiger Polarisation in kleinen Theilen mit concentrirter Schwefelsäure, so wird das Drehungsvermögen vernichtet und man erhält ein polymerisirtes Del neben Cymol und anderen Producten (Armstrong u. Tilden³⁾).

Kalium und Natrium sind auf reines Terpentinöl ohne Wirkung, aus sauerstoffhaltigem scheiden sie eine braungefärbte flockige Materie ab. Bleibt Terpentinöl mit Natrium und Luft andauernd in Verührung, so verwandelt sich das Natrium in das Salz einer krystallinischen, bei 97° schmelzenden, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslichen Säure (Papasogli⁴⁾). Concentrirte Kalilauge färbt sauerstoffhaltiges Terpentinöl braun, sauerstofffreies wird nicht verändert. Trockenes Kalihydrat mit Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff geschüttelt, verwandelt sich in eine weiße Krystallmasse von den Eigenschaften des xanthogensauren Kaliums.

In abgekühltem Terpentinöl löst sich Jod unter grünlicher Färbung; nach kurzer Zeit entsteht eine lebhaftere, explosionsartige Reaction, es entweichen Jod- und andere gelbgrau gefärbte Dämpfe. Eine gleiche Verpuffung tritt sofort ein, wenn Jod in Terpentinöl von gewöhnlicher Temperatur eingetragen wird. Wird Terpentinöl mit kleinen Mengen von Jod versetzt und die Reaction vor jedem neuen Zusatz von Jod durch Er-

1) Landoit, Drehungsvermögen S. 222.

2) Ber. Chem. Ges. 6, 439.

3) Ber. Chem. Ges. 5, 98.

4) Ber. Chem. Ges. 11, 152.

5) Ber. Chem. Ges. 11, 1698.

6) Ber. Chem. Ges. 11, 1847.

1) Chem. Ges. Ber. 16, 2010.

2) Chem. Ges. Ber. 12, 1022.

3) Chem. Ges. Ber. 12, 1752.

4) Chem. Ges. Ber. 10, 84.

wärmung zu Ende geführt, so entsteht, indem 2 At. Wasserstoff als Jodwasserstoff austreten, Cymol, $C_{10}H_{14}$ (R e f u l é¹), Armstrong²).

Läßt man auf gut abgekühltes Terpentinöl 2 At. Brom wirken, so entsteht ein Additionsproduct, Terpentindibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$. Dieses liefert beim Erhitzen mit Anilin Cymol (Oppenheim³) und beim Erwärmen mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure Terephthalsäure (Oppenheim u. Biedermann⁴). Das durch Erhitzen polymerisirte Terpentinöl liefert in der zwischen 175 und 185° siedenden Fraction einen Körper, der sich in ätherischer Lösung direct mit 4 At. Brom zu krystallisirtem Terpentetradibromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, verbindet und identisch mit dem Terpene des Cajeputöles und Wurnsamendöles ist. Ein isomeres Tetrabromid, welches sich von dem vorigen durch abweichende Krystallform unterscheidet, entsteht beim Bromiren des zwischen 179 und 190° destillirenden Antheiles des nach Fla-witzky's Verfahren mit Schwefelsäure polymerisirten Oeles (Wallach⁵). Chlor liefert unter Abscheidung von Salzsäure Substitutionsproducte. Beim Erwärmen mit Chlorkalklösung entsteht Chloroform.

Chlorwasserstoffsäure wird begierig von Terpentinöl absorbiert und bildet damit eine Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$, Terpenchlorhydrat, Terpenhydrochlorid, einfach salzsaures Terpentinöl oder künstlicher Campher. Zur Darstellung leitet man in abgekühltes Terpentinöl so lange getrocknetes Chlorwasserstoffsäuregas, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird. Nach einigen Stunden scheidet sich eine reichliche Masse von weißen Krystallen ab, die von dem flüssig bleibenden Theile getrennt, zwischen Filzpapier gepreßt, in Alkohol gelöst, durch Zusatz von Wasser gefällt und im Delbade zum Schmelzen erhitzt werden. Schmilzt bei 125°, siedet bei 210°. Wird weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Alkalien zerlegt. Die Lösungen reagieren nicht auf Silber-salze. Leitet man den Dampf über schwach erhitzten Aetzalkali, so entstehen Polyterpene. Templinöl unterscheidet sich dadurch vom Terpentinöle, daß es kein krystallisirtes Monochlorhydrat liefert (Flückiger⁶). Der künstliche Campher zeigt gegen den polarisirten Lichtstrahl dasselbe Verhalten wie das Terpentinöl, aus dem er dargestellt war. Aehnliche Verbindungen geben andere Isomere des Terpentinöles.

Läßt man rauchende Salzsäure längere Zeit, etwa ein Monat lang, mit Terpentinöl in Berührung, so scheiden sich weiße rhombische Tafeln, Terpendichlorhydrat, Terpendihydrochlorid, $C_{10}H_{16}.2HCl$, ab. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure geleitet wird. Das Monochlorhydrat läßt sich durch Behandeln mit Salzsäure nicht in Dichlorhydrat verwandeln. Die Krystalle schmelzen bei 48°, beim Erwärmen spalten sie sich in Chlorwasserstoff und bei 176° siedendes Terpen. Beim Kochen mit der zehnfachen

Menge Wasser zerlegen sie sich unter Abgabe von Salzsäure und Bildung von Terpen (Siedepunkt 176°) und Terpinol, $C_{10}H_{18}O$ (Siedepunkt 210°) Tilden¹). Templinöl giebt in alkoholischer Lösung Dichlorhydrat (Flückiger).

Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure liefern unter gleichen Umständen entsprechende Verbindungen wie die Chlorwasserstoffsäure.

Terpin, $C_{10}H_{16}.2H_2O + H_2O$. Terpentincampher, Terpentindihydrat. Mischt man eine Lösung von Terpentinöl in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Aether, Benzin, Fuselöl mit Salpetersäure und läßt längere Zeit stehen, so scheidet diese Verbindung sich in Krystallen ab. Man erhält sie, wenn man 8 Th. Terpentinöl mit 2 Th. Salpetersäure (1,25 bis 1,30 spec. Gew.) und 1 Th. Weingeist von 80 Proc. während 2 bis 3 Tagen häufig schüttelt, dann Monate lang ganz ruhig stehen läßt. Nach wenigen Tagen bemerkt man an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten die Bildung von Krystallen, nach und nach entstehen krystallinische Krusten, die auf den Boden des Gefäßes hinabsinken und um so größer werden, je ruhiger die Mischung steht (Wiggers²). Ihre Bildung wird durch Anwendung flacher Gefäße sehr beschleunigt (Berthelot). Zweckmäßig verwendet man doppelt so viel Alkohol als Wiggers empfohlen hat. Läßt man die Mischung in flachen Schalen an der Luft stehen, so beginnt die Abscheidung von Krystallen am dritten Tage und ist nach zwei weiteren Tagen beendet (Hempel³). Die Krystalle erscheinen gelbbraun, durch eine braune Materie verunreinigt, man preßt sie zwischen Filzpapier, löst in Alkohol und läßt krystallisiren. Aus Wasser oder wässrigem Weingeist krystallisirt enthält die Verbindung 1 Mol. Krystallwasser, welches beim Erwärmen entweicht. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 103°, sublimirt unzerlegt bei 150 bis 155° im Luftströme und verdichtet sich dann zu weißen, seidenglänzenden Nadeln. Die geschmolzene Verbindung bleibt bei raschem Abkühlen oft Tage lang flüssig, erstarrt aber plötzlich bei Berührung mit einem harten Körper, auch schon bei bloßem Anhauchen. Analoge Verbindungen geben Citronenöl und Bergamottöl. Das Terpin wird von Oppenheim⁴ als ein zweisäuriger Alkohol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, betrachtet. Diese Ansicht wird gestützt durch die Bildung eines essigsauren Terpinäthers, $C_{10}H_{18}(OC_2H_3O)(OH)$. Das bei der durch Wasser bewirkten Spaltung des Terpendichlorhydrates entstehende Terpinol, $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{20}H_{36}O_2$, würde demnach der Aether, $C_{10}H_{18}.O_2.C_{10}H_{18}$, des Terpins sein (Tilden⁵).

Thieröl, ätherisches. Bei der trockenen Destillation thierischer Substanzen, wie Knochen, Hufe u. s. w. wird neben einem wässrigen Destillate und kohlen-saurem Ammonium eine schwarze ölige Flüssigkeit von penetrant widerwärtigem Geruche gewonnen. Durch wiederholte

¹) Chem. Gef. Ber. 6, 437.

²) Chem. Gef. Ber. 12, 1756.

³) Chem. Gef. Ber. 5, 100.

⁴) Chem. Gef. Ber. 5, 627.

⁵) Ann. Chem. 227, 282.

⁶) Jahresber. d. Chem. 1855, 614.

¹) Chem. Gef. Ber. 12, 1131.

²) Ann. Chem. 30, 358; 57, 247.

³) Ann. Chem. 180, 73.

⁴) Ann. Chem. 129, 149, 157.

⁵) Jahresber. d. Chem. 1878, 638.

Rectification wird daraus das sogenannte ätherische Thieröl oder Dippel'sche Del dargestellt. Die erste Destillation nimmt man in einer gußeisernen Blase über freiem Feuer vor und destillirt bis zur Trockene, wobei eine glänzende schwarze Kohle zurückbleibt und ein gelbes, schön fluoreseirendes Del übergeht. Dieses wird in Glasretorten im Sandbade zum zweiten und dritten Male rectificirt, bis ein farbloses, sehr bewegliches Del erhalten wird, welches man unmittelbar in kleine Fläschchen füllt und diese sorgfältig vor Luft und Licht bewahrt, da das Del sonst nach kurzer Zeit sich gelb und braun färbt. Selbst bei Beachtung dieser Vorsichtsmaßregel ist es kaum möglich, das Del längere Zeit farblos, so wie es im Handel verlangt wird, zu erhalten. Die meisten Fabrikanten schützen sich vor dieser Veränderung des Oeles dadurch, daß sie entweder das rohe Thieröl oder das einmal destillirte Del mit Salzsäure behandeln, wodurch die leicht zerlegbaren Substanzen gelöst und durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Nach der Rectification bleibt das Del dann längere Zeit farblos.

Das normale, nicht mit Säure behandelte Del reagirt, wenn es mit Wasser geschüttelt und die wässrige Flüssigkeit geprüft wird, alkalisch. Es ist ein Gemenge aller möglichen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Körper entstehender Kohlenwasserstoffe und organischer Basen, Pyrrol, C_4H_5N , Pyridin, C_5H_5N , und dessen Methylderivaten: Picolin, C_6H_7N , oder Methylpyridin, Lutidin, C_7H_9N , oder Dimethylpyridin, Colidin, $C_8H_{11}N$, oder Trimethylpyridin u. a.

Thujaöl. Aus den Blättern und Zweigen von *Thuja occidentalis* wird durch Destillation ein dünnflüssiges, campherartig riechendes Del von 0,91 bis 0,92 spec. Gew. gewonnen. Dasselbe beginnt bei 160° zu siedeln und enthält nach Fahns¹⁾ etwa 10 Proc. eines bei 160° siedenden Terpens, $C_{10}H_{16}$. Sein Hauptbestandtheil ist dem Campher isomeres Thujol, $C_{10}H_{16}O$, es ist flüchtig, siedet zwischen 195 und 199° , spec. Gew. 0,924. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid liefert es Thymol.

Thymianöl. Durch Destillation des blühenden Krautes von *Thymus vulgaris* erhält man ein gelblich-grünes Del, welches durch Rectification farblos wird. Es beginnt bei 150° zu siedeln, der Siedepunkt steigt jedoch bald bis auf 235° , wobei die zuletzt übergehenden Theile beim Erkalten erstarren. Es besteht im Wesentlichen aus Thymen, $C_{10}H_{16}$, nebst etwas Thymol, $C_{10}H_{14}$, und Thymol, $C_{10}H_{14}O$ (vergl. Kjojanöl). Thymol ist jedoch kein wesentlicher Bestandtheil des Thymianöles. Es kommen Oele vor, welche beim Schütteln mit Natronlauge ausschließlich flüssige Phenole (wahrscheinlich Carvacrol) liefern.

Feldthymianöl, Quendöl von *Thymus serpyllam*, ist dem gewöhnlichen Thymianöle ähnlich, goldgelb, es besteht zum größten Theile aus Thymen und Thymol und enthält wenige Procente phenolartiger Körper.

Die Thymianöle werden für pharmaceutische Zwecke benutzt.

Thymol, s. Kjojanöl.

Valerianaöl, s. Baldrianöl.

Weilhenwurzelöl, s. Frisöl.

Verbenaöl, indisches, s. Andropogonöle.

Betiveröl oder Swarancusawurzelöl, s. Andropogonöle.

Wachholderbeeröl. Die reifen Früchte von *Juniperus communis* haben an ihrer Basis zwei Reihen kleiner, mit flüchtigem Oele gefüllter Behälter. Man gewinnt das Del, von dem man die größte Ausbeute von italienischen Wachholderbeeren erhält, indem man die möglichst frischen Beeren zerquetscht und mit Dampf destillirt. Bei der Verwendung von einjährigen unreifen Beeren erhält man eine weit geringere Ausbeute und ein Del von etwas anderen Eigenschaften, als von reifen Beeren. Das aus letzteren gewonnene Del ist gewöhnlich gelblich gefärbt, nach dem Rectificiren wasserhell, von durchdringendem, eigenthümlichem, an Terpinolöl erinnerndem Geruche und brennendem Geschmacke. Spec. Gew. 0,850 bis 0,880, siedet zwischen 150 bis 282° . Es ist dem Terpinolöl isomer, $C_{10}H_{16}$. In der Kälte scheidet es Stearopten aus, welches aus alkoholischer Lösung in schönen Krystallen erhalten werden kann. Das Del giebt mit $\frac{1}{2}$ Th. absolutem Alkohol eine klare Mischung; auf Zusatz größerer Mengen von Alkohol tritt Trübung ein.

Gegen Jod verhält sich das Del sehr verschieden, je nachdem es aus reifen oder unreifen Beeren gewonnen ist. Frisches Del unreifer Beeren verpufft mit Jod lebhaft, älteres Del weniger stark, das aus reifen Beeren destillirte Del ist indifferent gegen Jod.

Echlorschwefelsäure wird vom Oele lebhaft absorbirt, die Verbindung erstarrt jedoch nicht. Bei längerer Berührung mit warmem Wasser scheiden sich nabelförmige Krystalle einer dem Terpinolölhydrat (S. 156) entsprechenden Verbindung ab.

Das Wachholderbeeröl findet, außer beschränktem Gebrauche als Arzneimittel, namentlich bei der Bereitung verschiedener Spirituosen Verwendung, die Genever, Gin, Steinhäger verdanken ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Anwesenheit des Wachholderbeeröles. Dieses wird jedoch meist nicht in Substanz zugelegt, gewöhnlich aromatisirt man diese Spirituosen dadurch, daß man Weingeist über Wachholderbeeren destillirt, oder die Beeren zu der gährenden Maische fügt.

Wachholderholzöl. Das unter diesem Namen im Handel vorkommende Del ist Terpinolöl, welchem man durch Rectification über Wachholderholz den eigenthümlichen Geruch des Wachholders ertheilt hat.

Wachholderöl, empyreumatisches, s. Kadeöl.

Waldwollöl, s. Terpinolöl.

Weinöl, Drusenöl, Cognacöl. Durch vielfach wiederholte Destillation von Wein erhält man nach

¹⁾ Archiv d. Pharm. [3], 21.

Liebig u. Pelouze¹⁾ eine sehr geringe Menge eines intensiv riechenden Oeles, 40 000 Th. Wein geben 1 Th. Del. In größerer Menge wird dasselbe erhalten, indem man Weinhese mit Wasser anrührt und, nach Zusatz von 1 kg Schwefelsäure auf 100 kg Hese, durch direct einströmenden Dampf destillirt. Es geht dabei eine schwach weingeistige Flüssigkeit über; auf welcher Tropfen eines schwarz gefärbten Oeles schwimmen; die wässerige Flüssigkeit liefert bei der Rectification einen weiteren Antheil an Del. Die nach der Destillation verbleibende Hese-masse kann zur Gewinnung von Weinstein benutzt werden. 2500 kg Hese liefern durchschnittlich 1 kg Del.

Nach Liebig u. Pelouze soll das Weinöl ein Gemenge von freier Denanthsäure, $C_7H_{14}O_2$, und deren Aethyläther sein. Nach Dells²⁾ ist Liebig und Pelouze's Denanthsäure Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$. Weitere Untersuchungen über das Weinöl liegen vor von A. Fischer³⁾, Grimm⁴⁾, Faget⁵⁾, Gorup-Besanez⁶⁾, welche die wesentlichen Bestandtheile des Weinöles als Aether der Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, und der Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, bezeichnen.

Das Weinöl oder Cognacöl wird gegenwärtig technisch künstlich dargestellt durch Aetherification der im Cocosfett enthaltenen flüchtigen Säuren. Das Cocosfett ist ein Gemenge der verschiedensten Glyceride, unter denen die der Caprinsäure, Capryls- und Capronsäure in nicht unbedeutenden Mengen auftreten. Zur Gewinnung dieser Säuren wird das geschmolzene Fett mit Natronlauge verseift, die Seife wird durch Schwefelsäure zersetzt und durch direct einströmenden Wasserdampf destillirt. Es geht dabei vorzugsweise Capron- und Caprylsäure über, welche als ölartige Schicht auf dem Wasser schwimmen. Diese werden vom Wasser getrennt und mit Alkohol und Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen in Aether verwandelt. Der durch Vermischen mit Wasser sich ölförmig abscheidende Aether wird mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium gewaschen und endlich im Wasserdampfströme rectificirt. Das so gewonnene Cognacöl ist dem echten Weinöl sehr ähnlich, es unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß es im unverdünnten Zustande einen weniger durchdringend unangenehmen, sondern mehr an Ananas erinnernden Geruch hat.

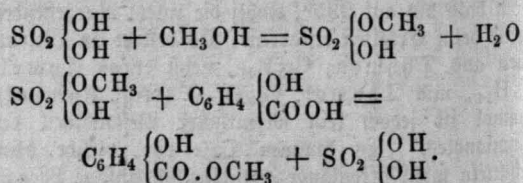
Wermuthöl. Das in der Blüthe geerntete Kraut von *Artemisia Absinthium* wird mit Wasser destillirt und liefert dabei etwa 0,3 Proc. eines dunkelgrünen, auch bei wiederholter Rectification nicht farblos werdenden Oeles von 0,90 bis 0,96 spec. Gew., welches bei 180° zu sieden beginnt, dem größeren Theile nach bei 205° destillirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O$. Weilstein und Kupfer⁷⁾ isolirten aus dem Wermuthöl ein unter 160° siedendes Terpen, bei 195° siedendes, dem Campher isomeres Absinthol,

$C_{10}H_{16}O$, und ein tiefblaues, zwischen 270 bis 300° siedendes Del, welches mit dem blauen Theile des Kamillendöles identisch ist.

Das Wermuthöl ist in Weingeist in jedem Verhältnisse löslich, wird auf Zusatz von Wasser aus der Lösung abgetrieben, daher die milchige Trübung beim Vermischen des Absinthliquours mit Wasser. In Berührung mit der Luft färbt es sich dunkler und wird dickflüssig. Mit Jod fulminirt es nicht. Durch Salpetersäure wird es in ein jähres Harz verwandelt. Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure färbt es sich anfangs dunkelblau, wird aber nach kurzer Zeit schwarz. Beim Schütteln mit einer Lösung von rothem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird es sofort in ein dunkles flockiges Harz verwandelt.

Wintergrünöl. Das Kraut und die Früchte von *Gaultheria procumbens*, einer in Nordamerika, namentlich bei Neu-Yersey, reichlich vorkommenden Pflanze, liefern bei der Destillation ein etwas dickflüssiges, gelblich grünes Del, von äußerst angenehmem, lieblichem Geruche, welches dieserhalb vielfach Verwendung in der Parfümerie findet. Nach dem Rectificiren wird es wasserhell. Sein specifisches Gewicht ist nach Gladstone 1,142. Es siedet bei 200°, der Siedepunkt steigt aber rasch auf 222°, und bleibt dann constant. Zwischen 200 und 220° destillirt etwa ein Zehntel des Oeles, ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, Gaultherilen genannt. Der Rest des Oeles entspricht der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$. Es ist Salicylsäure-Methyläther, $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO.OCH_3 \end{cases}$ (Cahours¹⁾).

Dasselbe Del läßt sich durch Destillation von *Gaultheria punctata* und *Gaultheria leucocarpa* gewinnen (Köhler²⁾). Ein großer Theil des im Handel vorkommenden, aus Amerika importirten Oeles wird dort durch Destillation der jungen Zweige von *Betula lenta* gewonnen. Auch das Spice wood oil der Amerikaner von *Laurus Benzoin* enthält reichliche Mengen von Salicylsäuremethyläther. Auf künstliche Weise läßt sich der Salicylsäuremethyläther durch Erwärmen eines Gemisches von Methylalkohol, Schwefelsäure und Salicylsäure darstellen, wobei zuerst Methylschwefelsäure entsteht, die dann in den Methyläther und Schwefelsäure umgewandelt wird:



Die Aetherification gelingt sehr leicht. Es genügt, das Gemisch einige Zeit zu erwärmen und es alsdann in Wasser zu schütten, wobei der Aether sich als schwere Oelschicht abscheidet. Nach dem Waschen mit Wasser wird im directen Dampfströme rectificirt. Der so gewonnene Aether ist wasserhell und unterscheidet sich in

¹⁾ Ann. Chem. 19, 241.

²⁾ Poggendorff's Annalen 84, 505.

³⁾ Ann. Chem. 118, 307.

⁴⁾ Ann. Chem. 157, 264.

⁵⁾ Ann. Chem. 124, 355.

⁶⁾ Ann. Chem. 157, 270. Ann.

⁷⁾ Chem. Ges. Ber. 6, 1183.

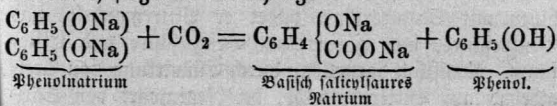
¹⁾ Ann. Chem. 52, 331.

²⁾ Chem. Ges. Ber. 12, 246.

seinen übrigen Eigenschaften von dem natürlich vorkommenden Oele nicht.

Während früher das Wintergrünöl das Rohmaterial zur Darstellung der Salicylsäure bildete, wird gegenwärtig die Salicylsäure nach dem von Kolbe¹⁾ entdeckten Verfahren technisch in großem Maße dargestellt.

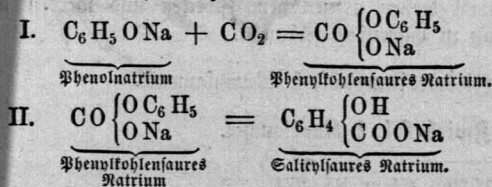
In eine Lösung von 1 Mol. Natronhydrat trägt man 1 Mol. reines, geschmolzenes Phenol ein und dampft die entstehende Lösung von Phenolnatrium, $C_6H_5(O\text{Na})$, in einer eisernen Schale rasch zur staubigen Trockne ein. Das sehr hygroskopische Pulver wird noch warm in eine eiserne Retorte gebracht, und in dieser unter langsamer Temperatursteigerung in einem lebhaften Strome von Kohlenensäure bis auf 200° erhitzt. Dabei destillirt die Hälfte des angewandten Phenoles ab und wird in einer mit der Retorte verbundenen Kühlvorrichtung gesammelt, während der Rückstand aus basisch salicylsaurem Natrium besteht. Die Reaction verläuft dabei nach folgender Gleichung:



Das basisch salicylsaure Natrium wird mit Salzsäure zersetzt, wobei die Lösung zu einem Krystallbrei von roher Salicylsäure erstarrt. Dieser wird in einer Filterpresse von anhängender Flüssigkeit so weit wie möglich befreit und dann durch Erhitzen mit Kalkmilch in unlöslichen basisch salicylsauren Kalk verwandelt, der durch Auswaschen mit Wasser gereinigt und durch Salzsäure wieder zerlegt wird. Die sich dabei abscheidende, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Salicylsäure wird durch Auswaschen in der Filterpresse von Chlorcalcium befreit und noch einmal durch Lösen in kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das Kolbe'sche Verfahren der Darstellung der Salicylsäure ist von R. Schmitt bedeutend verbessert worden (D. R.-P. 29 939²⁾).

Billig wasserfreies Phenolnatrium wird in einem Autoclaven bei gewöhnlicher Temperatur unter Druck mit getrockneter Kohlenensäure gesättigt. Das Phenolnatrium absorbiert die Kohlenensäure mit Begierde und unter lebhafter Erwärmung. Um weitergehende, durch die Erwärmung eintretende, Reactionen zu verhüten, ist der Autoclav von außen abzukühlen. Das Phenolnatrium verwandelt sich durch die Behandlung mit Kohlenensäure in phenylkohlenensaures Natrium und dieses Salz geht, wenn es auf 120 bis 140° erwärmt wird, durch Umlagerung seiner Bestandtheile in neutrales salicylsaures Natrium über. Der Proceß der Bildung der Salicylsäure verläuft daher in zwei Stadien:



¹⁾ Ann. Chem. 113, 126; 115, 176; Journ. f. prakt. Chem. [2], 10, 89.

²⁾ Chem. Ges. Ber. 17, Ref. 624; Journ. f. prakt. Chem. [2], 31, 397.

Außerdem sind zwei andere Verfahren patentirt. Nach D. R.-P. 28 985¹⁾ (Chemische Fabrik, vormals Schering, Berlin) wird 1 Mol. Diphenylcarbonat mit 2 Mol. Phenolnatrium 6 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt und nach D. R.-P. 27 609 (Chemische Fabrik, vormals Hofmann u. Schötenfaß, Ludwigshafen) werden dieselben Substanzen unter Zusatz von Natronhydrat zusammengeschnitten.

Die Salicylsäure findet umfangreiche Verwendung als durchaus gefahrlos zu verwendendes, der Gesundheit auf keine Weise nachtheiliges, antiseptisches Mittel zur Conservirung von Bier, Wein, Milch und anderen Gegenständen, indem sie die Eigenschaft besitzt, viele Mikroorganismen zu zerstören. Ihr Natriumsalz wird in der Medicin als fieberstillendes, die Körpertemperatur bedeutend herabdrückendes Mittel mit großem Erfolge benutzt.

Wurmsamenöl, Zittweramenöl. Bei der Dampfdestillation des Wurmsamens, den geschlossenen Blütenkörbchen von *Artemisia Cina*, welche namentlich in Turkestan vorkommt und von Michni Nowgorod in den Handel gebracht wird, erhält man als Nebenproduct der Santoninbereitung ein ätherisches Oel von gelblich brauner Farbe und unangenehmem Geruch, von 0,927 spec. Gew. bei 16°C . Dasselbe ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen (s. von Böckel²⁾, Krät³⁾, Kraut u. Wahlfors⁴⁾, Faust u. Hofmeyer⁵⁾, Gräbe⁶⁾, Wallach u. Braß⁷⁾, Wallach⁸⁾). Die neuesten Arbeiten von Wallach haben erwiesen, daß der größte Theil des Wurmsamenöles aus einem dem Borneole isomeren Körper, $C_{10}H_{18}O$, Cineol, besteht, welches mit dem im Cajeputöle (s. d.) enthaltenen Cajeputol identisch ist und wie dieses bei geeigneter Behandlung ein Terpen Cinen, $C_{10}H_{16}$, liefert, welches wieder identisch mit dem Cajeputen ist.

Mang-Mangöl. Die Blüten der auf den Philippinen und dem Indischen Archipel wachsenden *Unona odoratissima* liefern ein Oel, welches in Manilla durch Destillation gewonnen wird. Es ist wasserhell bis gelblich, doch variiert Farbe und specifisches Gewicht sehr nach der Zeit seiner Darstellung. Es dient zur Anfertigung der feinsten Parfümerien, es wird in Betreff der Lieblichkeit seines Geruches wohl von keinem ätherischen Oele übertroffen. Nach Gal⁹⁾ destillirt es zwischen 160° und 300° , spec. Gew. 0,980, von Kalilauge wird es theilweise gelöst unter Bildung von benzoesaurem Kali, der Rest zeigt keinen constanten Siedepunkt, ist also noch ein Gemenge verschiedener Oele.

Osopöl, s. Sopsöl.

¹⁾ Chem. Ges. Ber. 17, Ref. 454, 455.

²⁾ Ann. Chem. 33, 110; 87, 312; 89, 353.

³⁾ Archiv d. Pharm. 111, 104.

⁴⁾ Ann. Chem. 128, 293.

⁵⁾ Chem. Ges. Ber. 7, 1427.

⁶⁾ Chem. Ges. Ber. 5, 680.

⁷⁾ Ann. Chem. 225, 291.

⁸⁾ Ann. Chem. 225, 314; 227, 277.

⁹⁾ Jahresber. d. Chem. 1873, 865.

Zimmtöle. Es sind vier verschiedene hierher gehörende Oele zu unterscheiden:

1. Ceylon-Zimmtöl oder echtes Zimmtöl von *Cinnamomum ceylanicum* Nees.

2. Zimmt-Cassiaöl, Cassiaöl, gemeines oder chinesisches Zimmtöl von *Cinnamomum Cassia*, *Cinnamomum aromaticum* Nees.

3. Zimmtwurzelöl.

4. Zimmtblätteröl.

Von diesen sind sich die beiden ersten sehr ähnlich, doch wird das Ceylon-Zimmtöl weit höher geschätzt als das Cassiaöl. Das Ceylonöl wurde früher ausschließlich aus den bei der Bereitung des Zimmtes sich ergebenden Abfällen an Ort und Stelle destillirt und kam von Ceylon aus in den Handel. Neuerdings hat die Fabrication des Ceylonöles aus Zimmtabfällen, sogenannten Chips, in Deutschland großen Umfang gewonnen. Das hier mit vollkommeneren Apparaten dargestellte Del hat das von Ceylon exportirte Product bereits ziemlich vom Markte verdrängt.

Das Cassiaöl wird in China destillirt und kommt von Macao und Canton in den Handel.

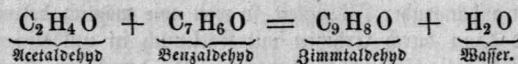
Ceylon-Zimmtöl ist frisch farblos, bei der Aufbewahrung färbt es sich zuerst goldgelb, später bräunlich, spec. Gew. 1,025 bis 1,060. Cassia-Zimmtöl ist verhältnißmäßig dickflüssig, spec. Gew. 1,060 bis 1,090. Hauptbestandtheil beider Oele ist Zimmtaldehyd (s. u.). Ceylon-Zimmtöl ist charakterisirt durch einen Gehalt von 4 bis 8 Proc. Eugenol (s. Nelkenöl), welches im Cassiaöle fehlt. Nachweisbar ist das Eugenol im Zimmtöle durch Schütteln mit 15 procentiger Natronlösung, wodurch das Eugenol gelöst wird, und Zersetzung der wässerigen Lösung mit Salzsäure. Das dadurch abgeschiedene Eugenol giebt in alkoholischer Lösung, mit einer Spur Eisenchlorid versetzt, eine schön blaue Farbe. Mischungen von Ceylon-Zimmtöl mit dem viel billigeren Cassiaöle sind nur durch den Geruch zu erkennen.

Zimmtwurzelöl und Zimmtblätteröl, auch Nelkenzimmtöl genannt, enthalten beide kein Zimmtaldehyd, dagegen reichliche Mengen von Eugenol (Stenhoufer¹⁾, Schaer²⁾, das Wurzelöl oft 50 bis 70 Proc. Das Wurzelöl scheint außerdem noch Safrol (s. Sassafrasöl) und nicht näher bekannte Benzoesäureäther, vielleicht auch freie Benzoesäure zu enthalten. Das Zimmtwurzelöl ist ziemlich dünnflüssig, riecht angenehm nach Zimmt und Nelken. Das Zimmtblätteröl ist dickflüssig, von der Consistenz des Ricinusöles.

Zimmtaldehyd, C_9H_8O , Cinnamylwasserstoff, C_8H_7COH , oder Phenylacrolein, $C_2H_2 \begin{cases} C_6H_5 \\ COH \end{cases}$ gewinnt man aus dem Cassiaöle, indem man dieses mit zwei- bis dreifachem Volum einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium von 28 bis 30° B. schüttelt, wobei der Zimmtaldehyd, wie alle Aldehyde, eine Verbindung mit dem Salze eingeht, die sich nach ganz kurzer Zeit in Form eines Krystallbreies unter Freiwerden von Wärme abscheidet. Saures schwefligsaures Natrium, welches mit

anderen Aldehyden ebenfalls krystallisirende Verbindungen eingeht, eignet sich zur Abscheidung des Zimmtaldehydes nicht, da es zwar anfangs eine Krystallmasse bildet, die aber nach ganz kurzer Zeit zu einem Oele zerfließt (Vertagnini¹⁾). Im Widerspruch hierzu giebt nach Jackson²⁾ saures schwefligsaures Natrium einen dichten krystallinischen Niederschlag. Man filtrirt und wäscht die Krystalle mit Alkohol von 80 bis 90 Proc., welcher fremde Bestandtheile beseitigt. Der Rückstand wird in lauwarmem Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das sich dabei abscheidende Del wird zuerst mit Wasser gewaschen, um die anhängende schweflige Säure zu entfernen, dann in Berührung mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Der so gewonnene Zimmtaldehyd ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, im luftleeren Raume oder mit Wasserdämpfen unzersezt destillirbar. In Berührung mit der Luft absorhirt er ein Atom Sauerstoff und geht in Zimmtsäure über. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet er Bittermandelöl und Benzoesäure, mit Chromsäure Benzoesäure und Essigsäure. Künstlich darstellbar durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Bittermandelöl, bei Gegenwart von Salzsäure, wobei beide Aldehyde sich unter Austritt der Elemente von 1 Mol. Wasser zu Zimmtaldehyd vereinen (Chiozza³⁾):



Die Reaction verläuft jedoch nicht so glatt, wie die Gleichung es darstellt. Es entstehen dabei als Nebenproducte harzartige Substanzen in großer Menge. Dagegen gelingt die Synthese weit vollständiger, wenn Acet- und Benzaldehyd in ganz schwach alkalischer Lösung auf einander wirken.

Das Cassiaöl kommt im Handel mit Nelkenöl verfälscht vor, was nach Ulex folgendermaßen erkannt wird:

Nelkenöl enthaltendes Cassiaöl schäumt mit rauchender Salpetersäure stark auf, reines nicht; reines Del erstarrt mit concentrirter Kalilauge nicht, aber Nelkenöl enthaltendes; reines Cassiaöl in wenig Alkohol gelöst, wird auf Zusatz von Eisenchloridlösung rein braun; frisches farbloses Nelkenöl wird dabei indigoblau, älteres grün und Gemenge beider geben Mischfarben; reines Cassiaöl im Uhrschälchen erhitzt riecht angenehm süßlich, kaum scharf, Nelkenöl macht den Dampf sehr scharf und zum Husten reizend.

Sämmtliche Zimmtöle finden ausgedehnte Anwendung in der Parfümerie, Seifenfabrication u. Ceylon- und Cassiaöl dienen arzneilichen Zwecken und werden als Zusatz zu Liqueuren gebraucht.

Bitterwurzöl, s. Wurmsamenöl.

Zwiebelöl, s. Knoblauchöl.

¹⁾ Ann. Chem. 85, 274.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1882, 1183.

³⁾ Ann. Chem. 97, 350.

¹⁾ Ann. Chem. 95, 103.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1882, 1183.