

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

Fettsäure.

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

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

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

Darstellung
des Terpenthinöls.

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

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

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

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

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

Terpenthinöl.

Darstellung
des flüchtigen
Thieröles.

Darstellung des
flüchtigen Thieröls.

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

Ansichten über den
spiritus rector.

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

Esaropten aus
ätherischen Oelen.

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

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

Stearopten aus
ätherischen Oelen.

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

Künstlicher Kampher
und künstlicher
Moschus.

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

Entzündung der
ätherischen Oele
durch Säuren.

Entzündung der
ätherischen Oele
durch Säuren.

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