

II.

Untersuchung der in Petroläther löslichen Substanzen:
ätherische und fette Oele, Wachs etc.

§ 8. Den Petroläther habe ich für Pflanzenanalysen in Vorschlag gebracht, weil derselbe die meisten ätherischen und fetten Oele verhältnissmässig gut in Lösung bringen kann, die meisten Harze und verwandte Stoffe aber, welche bei Anwendung von Aether gleichfalls gelöst werden, nicht aufnimmt. Wir haben demnach in ihm ein Mittel, um Bestimmungen der ätherischen und fetten Oele in den meisten Fällen genauer als mit dem früher angewendeten Aether zu bewerkstelligen. Ein anderer Vortheil des Petroläthers vor diesem besteht darin, dass bei Substanzen, welche reich an löslichen Eiweisssubstanzen sind, der Petroläther keine Coagulation der letzteren veranlasst. Da es zweckmässig ist, lösliche Albuminsubstanzen aus einem zuvor entfetteten Objecte für die quantitative Bestimmung zu extrahiren, so lässt sich ein Theil oder der ganze Rückstand der Petrolätherauszüge sehr gut für diesen Zweck verwenden.

Hauptbedingung für eine erfolgreiche Verwendung des Petroläthers ist übrigens, dass derselbe sehr leichtflüchtig ist. Man muss sich das Präparat durch mehrmalige fractionirte Destillation reinigen und darauf achten, dass es keine über 45° siedenden Bestandtheile enthält. Zweckmässig ist es ferner, die Destillation des Petroläthers über Fett (Schweinefett) vorzunehmen und ihm so stärker riechende Verunreinigungen zu entziehen.

§ 9. Dass die mit Petroläther zu extrahirenden Pflanzentheile auf das feinste gepulvert sein müssen, ist schon in § 6 angegeben worden. Man thut gut, bei Extraction von solchen Pflanzentheilen eine genau bekannte Menge des Petroläthers, etwa das 5- bis 10fache von der Menge des Pflanzentheiles, oder noch besser auf 1 g des Objectes 10 CC Petroläther anzuwenden und das Gefäss, in welchem man den Auszug anfertigen will — man nimmt dazu schmale cylindrische Gläser mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln — gleich nach dem Aufgiessen des Petroläthers zu tariren, resp. wenn das Glas eine Theilung besitzt, sich zu merken, bis zu welchem Theilstrich die Flüssigkeit reicht. Man kann dann nach etwa achttägiger Maceration, während welcher man täglich einige Male gut durchschüttelt, bevor man den Auszug weiter verarbeitet, wiederum durch Verdunstung etwa verlorenen Petroläther ersetzen. Hat man dies gethan, so braucht man später mitunter nur einen bekannten Antheil des Auszuges zu verdunsten und aus dem Gewichte seines Rückstandes die Menge der aufgenommenen

Pflanzenbestandtheile zu berechnen¹⁾. Nicht selten wird sich beim Stehen die Flüssigkeit so vollständig klären, dass man sich das Filtriren sparen und geradeswegs mit der Pipette eine bestimmte Menge des Auszuges herausnehmen kann, die man dann verdunstet und deren Rückstand man ermittelt²⁾. Namentlich, wenn das Untersuchungsobject ätherisches Oel enthält, ist diese Modification des Verfahrens sehr zu empfehlen, denn hier kommt es besonders darauf an, alles Auswaschen, überhaupt Alles zu vermeiden, was die Auszüge allzusehr verdünnt. Je concentrirter der mit Petroläther angefertigte Auszug ist, um so besser gelingt die gewichtsanalytische Bestimmung des äth. Oeles. Will oder muss man den Auszug filtriren und den Rückstand nachwaschen, so muss das natürlich auf gut abgeschliffenem Trichter, den man sorgfältig bedeckt hält, geschehen.

Zum Verdunsten der fetthaltenden Petrolätherauszüge darf man keine Porcellan- oder uhrglasförmigen Platin- oder Glasschalen anwenden, weil hier durch Capillarität der Schalenwandung leicht Verluste eintreten. In der Regel wird man mit Vortheil parallelwandige Glasschälchen benutzen, welche man nach oben gut abschleift und für welche man als Deckel eine mattgeschliffene Glasplatte benutzt. Ist zu befürchten, dass es sich bei einer Fettbestimmung um ein schnellverharzendes Oel handelt, so verdunstet man den Petrolätherauszug in einer tarirten Kochflasche, welche man in warmes Wasser legt und durch welche man einen Strom von Kohlensäure leitet. (Siehe übrigens § 138.) Bei Gegenwart von ätherischem Oel kann man zwar auch flache schalenförmige Verdunstungsgefäße anwenden, welche sich später zwischen Klammergläsern auf die Wage bringen lassen, sie müssen dann aber während der Verdunstung des Petroläthers auf eine zweite grössere Schale gestellt werden. Besser ist es auch hier, die erstbeschriebenen parallelwandigen Gläser zu benutzen.

§ 10. Hat man frische, sehr aromatische Pflanzentheile zur Untersuchung erhalten, so kann man diese, wie schon in § 5 bemerkt wurde, ohne vorheriges Trocknen³⁾ untersuchen

¹⁾ Ein kleiner Fehler entsteht hierbei für die Berechnung dadurch, dass ja das Volum der Flüssigkeit durch das gelöste Oel vermehrt wird. In der Regel wird derselbe so klein sein, dass man ihn vernachlässigen kann. Will man ihn aber in Rechnung bringen, so hat man dazu nach Wägung des Oelrückstandes Gelegenheit, da wir wissen, dass das specifische Gewicht der bisher untersuchten fetten Oele zwischen 0,91 und 0,925 liegt.

²⁾ Selbst wenn man bei Fettbestimmungen, wie das z. B. häufiger bei Untersuchung von Saamen geschieht, durch Stehenlassen keinen klaren Petrolätherauszug erhält, ist es zweckmässiger, den letzteren mit der Pipette abzumessen, auf das Filter zu bringen und dieses sowie den unteren Theil des Trichters (äusserlich) mit Petroläther abzuspülen, als dass man den Auszug erst filtrirt und dann einen Theil desselben zur Verdunstung abmisst.

³⁾ Ueber sog. Diätheralyse siehe Legrip in der Union pharm. V. 6, p. 65 (1876).

und zwar in der Art, dass man durch Zerreiben und Quetschen möglichst verkleinert, dann in einen kleinen Deplacirungsapparat bringt und nun mit der möglichst kleinen Menge von Petroläther, resp. Aether, der zu diesem Zwecke vielleicht noch vorzuziehen wäre, zunächst das dem Pflanzentheile eigenthümliche Wasser, dann aber durch nachgefülltes Wasser den Aether oder Petroläther selbst wieder deplacirt. Letztere Flüssigkeiten sowie das Wasser fängt man in einer graduirten, mit gut schliessendem Glashahn und langer schmaler Spitze ausgestatteten Burette auf, lässt beide Flüssigkeiten sich soweit möglich von einander trennen und nimmt dann, nachdem man die Gesammtmenge des Aethers oder Petroläthers genau abgelesen hat, einen bekannten Theil desselben zur Verdunstung. (Siehe weiter § 22 ff.)

Untersuchung der Fette.

§ 11. Wir wollen nun zunächst den einfacheren Fall ins Auge fassen, dass nämlich der Petroläther (Aether) nur Fett aber kein ätherisches Oel aufgenommen hat. Erkannt wird dies daran, dass der Auszug und sein Rückstand wenig oder nicht gefärbt sind, und dass der Rückstand, welcher bei Verdunstung des Petroläthers hinterbleibt, wenn dies bei Zimmertemperatur geschah, in dem Moment, wo der letzte Antheil des Lösungsmittels sich verflüchtigt, keinen aromatischen Geruch verbreitet. Dass es sich hier um Fette handelt, sehen wir daran, dass ein Tropfen des Auszuges bei Verdunstung auf blaugefärbtem Postpapier einen Fettflecken hinterlässt, welcher sich ziemlich gleichmässig über die ganze betroffene Papierfläche ausbreitet.

Unter dem Mikroskop erkennt man bei Untersuchung von Pflanzentheilen das Fett in Form von stark lichtbrechenden Tröpfchen, welche sich in Petroläther, Aether, Schwefelkohlenstoff auflösen und die durch verdünnte Natronlauge verseift werden. Es ist aber für den Fall, dass man frische Pflanzentheile untersucht, anzurathen, den Schnitt mit nicht zu wenig Wasser zusammenzubringen. Concentrirte Lösungen von Zucker und verwandten Substanzen sind im Stande Oel aufzulösen und aus solchen Lösungen wird dasselbe durch grösseren Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass mitunter im Zellsafte frischer Pflanzentheile das Oel mit Hülfe von Kohlehydraten gelöst vorliegt und dass man es erst durch Wasser abscheiden muss, um es sichtbar zu machen. Auch für den Fall, dass man einmal den ausgepressten Saft frischer Pflanzentheile oder sehr concentrirte, wässrige Auszüge zu untersuchen hat, möge man die beschriebene Eigenthümlichkeit der Fette im Auge haben.

Zur summarischen Bestimmung des Fettes lässt man in diesem Falle den Verdunstungsrückstand einer bekannten Menge

des Auszuges, resp. des ganzen Auszuges, so lange bei 100° erwärmen, bis derselbe ein constantes Gewicht angenommen hat und notirt dann das letztere. Weiteres über die Fettbestimmung und namentlich die dabei zu verwendenden Apparate siehe in § 120. Vergl. auch § 36.

Den gewonnenen Fettrückstand kann man später eine zeitlang aufbewahren, um zu sehen, ob derselbe allmählig ganz oder theilweise erstarrt. Man kann auch die Löslichkeit des Fettrückstandes in absolutem Alkohol, Weingeist von 95% oder 90% etc., prüfen und sehen, ob hier nicht freie Fettsäuren, Cholestearin, harzige Stoffe, Kautschouk oder dergl. isolirt werden können. (Vergl. § 125, 126, 127 und 130.) Desgleichen kann man constatiren, dass das Fett sich leicht oder schwer verseifen lässt, dass die Seife weich oder hart, dass sie farblos oder gefärbt, dass bei der Seifenbildung Glycerylhydrat abgeschieden worden, das Fett also Glyceride enthält (conf. § 13), dass das Fett an der Luft leicht oder schwer verharzt (§ 121). Endlich kann man die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen ermitteln. Siehe hierüber weiter in § 17.

§ 12. Will man sich genaueren Einblick in die Zusammensetzung des Fettes erwerben, so bedarf es zu diesem Zwecke grösserer Mengen desselben, die man, je nach der Beschaffenheit des Pflanzentheiles und je nach dem grösseren oder geringeren Oelgehalt des letzteren, entweder gleichfalls durch Extraction oder durch Auspressen und dann folgende Extraction sich darstellen kann.

Mit einem Theile dieses Fettes kann man nun gleichfalls zunächst noch einige qualitative Versuche vornehmen. Handelt es sich um ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Oel, so ist zu versuchen, dasselbe durch Einwirkung von salpetriger Säure zum Erstarren zu bringen. Gelingt dieser Versuch, so wäre damit die Gegenwart der Oelsäure (§§ 19 und 130) oder einer ihr nahverwandten Substanz, welche in die Elaëidinmodification übergeführt werden kann, bewiesen (§ 122). In diesem Falle wird sich das Oel wahrscheinlich beim Mischen mit $\frac{1}{5}$ Vol. conc. Schwefelsäure nicht stark erhitzen, während Verbindungen der austrocknenden Leinölsäure (§ 130) und ihrer Verwandten in der Regel unter diesen Umständen bedeutende Wärmemengen frei werden lassen (vergl. § 123). Zum Vergleiche kann man hier neben den Versuchen mit dem fraglichen Oele solche mit gleichen Mengen Leinöl und Mandel- oder Provenceöl unternehmen. Man beachte auch, ob auf Zusatz der ersten Tropfen der Schwefelsäure eine Färbung des Oeles wahrnehmbar wird, und kann in diesem Falle auch eine Wiederholung des Versuches mit einer kleinen Menge des Oeles, der man einige Tropfen syrupdicker Phosphorsäure zusetzt, unternehmen. Desgleichen kann man prüfen, wie sich das Oel gegen syrupdickes Antimonchlorid verhält, wie Salpetersäure (ca. $\frac{1}{3}$ bis 1 Vol.) von 1,3 spec. Gewicht, allein oder

combinirt mit etwas Zuckerpulver, auf das Oel wirkt. Auch das Verhalten gegen conc. Lösung von Calciumbisulfuret, gegen conc. Borax- und Chlorkalklösung kann zur Charakteristik einzelner Oele verwendet werden. (Siehe hierüber § 124.) Endlich kann man versuchen, ob das Oel beim Kochen mit gepulvertem Bleioxyd leicht oder schwer ein Pflaster bildet und ob dieses weich oder hart wird, ob es in Aether löslich oder unlöslich ist.

Ist ein Fett bei gewöhnlicher Temperatur starr, so kann man eine Portion desselben schmelzen und auch hier die zuletzt erwähnten Versuche mit Säuren, Basen etc. anstellen. Ausserdem ist zu prüfen, ob es sich leicht oder schwer in Aether löst und bei welcher Temperatur eventuell eine warm bereitete Lösung in 2 Theilen Aether wiederum feste Massen abscheidet.

Findet bei dem aus einem Pflanzentheile isolirten Fettgemenge bei mehrtägigem Stehen in Zimmertemperatur eine partielle Abscheidung starren Fettes statt, so kann dieses durch Filtriren und Abpressen von dem flüssigen Oeltheile getrennt und gesondert weiter verarbeitet werden.

§ 13. Bekanntlich sind die in der Natur vorkommenden Fette fast stets Gemenge verschiedener Glyceride oder Ester. Will man ermitteln, welche verschiedenen Bestandtheile ein Fett zusammensetzen, so hat man grössere Mengen desselben (250—500—1000 g) mit Natronlauge von 1,25—1,3 zu verseifen und nachdem man sich überzeugt, dass die Seife nach längerem Erwärmen im Wasserbade sich in Wasser ohne Abscheidung unzersetzten Fettes auflöst, dieselbe durch Zusatz conc. Kochsalzlösung abzutrennen. Letzteres nimmt man vortheilhaft in einem hohen Becherglase vor, welches bis zur Abscheidung der Seife auf dem Wasserbade bleibt, dann kalt gestellt wird, damit man später den Seifenkuchen abheben kann. (Siehe weiter § 15.)

Die unter der Seife befindliche wässerige Flüssigkeit kann man im Wasserbade, besser bei einer Temperatur von ca. 70—80°, eindicken und den Rückstand mit abs. Alkohol oder besser einem Gemenge aus etwa 3 Vol. abs. Alkohol und 1—2 Vol. Aether behandeln, um das etwa freigewordene Glycerin aufzunehmen. Nach Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt das Oelsüss als syrupöse, sehr süsse, optisch inactive Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit gepulvertem sauren Kaliumsulfat Acrolein entwickelt. Hatte man die Seife, nachdem das erste Wasser abgetrennt worden, noch einige Male mit neuer Kochsalzlösung ausgewaschen, so kann das isolirte Glycerin gewogen werden. Die Mengenbestimmung ist allerdings nicht frei von Fehlern, wird aber doch ein ungefähres Urtheil über den Glyceringehalt des Fettes gestatten. (Siehe weiter in § 128.)

§ 14. In starren Fetten namentlich sog. Pflanzenwachs könnte anstatt des Glyceryls auch Cetyl oder Cerotyl oder

Metyl als Basis vorhanden sein. Dann verseift das Fett viel schwerer als bei Anwesenheit von Glyceryl und es bildet sich neben der Seife zunächst eine Art Alkoholat des abgeschiedenen Fettalkohols. Versetzt man solch Seifen-Alkoholatgemenge mit Chlorbaryumsolution, so fällt meistens eine in Alkohol oder Aether unlösliche Barytseife aus, während Cetyl-, Cerotyl- oder Metylalkohol frei und durch Aether in Lösung gebracht werden können. Auch durch Bleiacetat kann man — falls keine Oelsäure zugegen ist — die Seifenlösung fällen, um aus dem getrockneten Gemische den Wachsalkohol durch Aether zu extrahiren. (Vergleiche auch §§ 126 und 129.) Durch Beobachtung der Schmelzpunkte (siehe § 17) und durch Ermittlung der Elementarzusammensetzung kann man feststellen, welcher dieser Alkohole abgeschieden wurde. (§ 129.)

Pflanzenwachs löst sich häufig auch in siedendem abs. Alkohol, scheidet sich aber meistens auf Zusatz von etwas Wasser wieder ab — in der Regel vor den Harzen. (§ 145.)

§ 15. Zur weiteren Untersuchung der in den Fetten vorhandenen Säuren wird die nach § 13 dargestellte Seife wieder mit überschüssiger Salzsäure in der Wärme zerlegt, das abgeschiedene Fettsäuregemenge von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und einige Male mit Wasser abgewaschen. Erkennt man an dem Säuregemenge den Geruch einer flüchtigen Fettsäure, so ist diese zunächst durch Destillation mit Wasser von den schwerflüchtigen Säuren zu trennen. Das Destillat wird mit Natronlauge gesättigt, eingedampft, der Salzrückstand wiederum mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Fettsäure von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Man würde hier namentlich auf Baldrian-, Capron-, Capryl-, Pelargon-, Caprinsäure, Laurin- (§ 130), desgleichen auf Angelika- und Methylcrotonsäure Rücksicht zu nehmen und würde zur Erkennung dieser den Siedepunkt der Säure, sowie deren Sättigungscapazität, natürlich auch die Elementaranalyse zu verwerthen haben. Selbstverständlich wäre auch zu untersuchen, ob nicht ein Gemenge flüchtiger Säuren vorliegt, aus welchem durch fractionirte Destillation diese abgeschieden werden können. (Vergl. § 25.)

§ 16. Sind keine flüchtigen Säuren vorhanden, oder hatte man diese nach § 15 abgetrennt, so kann man die schwerflüchtigen Fettsäuren in Alkohol lösen und in dieser Lösung einer fractionirten Fällung mit Magnesiumacetat unterwerfen. Letzteres fällt die Glieder der Fettsäurereihe leichter als die Oelsäure und deren Homologe, es fällt weiter die eigentlichen Fettsäuren der Formel $C^n H^{2n} O^2$ um so leichter, je höher der Kohlenstoffgehalt derselben ist. Ein Theil der Magnesiumniederschläge fällt direct nach Zusatz des Acetates und kann, nachdem man eine zeitlang stark umgeschüttelt hat, bald abfiltrirt werden. Später muss man, um neue Niederschläge zu erhalten, ausser dem

Magnesiumsalz auch starke Ammoniaklösung hinzufügen und 12 bis 24 Stunden in der Kälte stehen lassen, bevor man filtrirt. Die fractionirten Fällungen werden so eingerichtet, dass man jedesmal Niederschläge von 1—5 g Gewicht erhält und dies wird so lange fortgesetzt, bis die ziemlich stark mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung keine weiteren Niederschläge giebt. Jeder Niederschlag ist gut mit Alkohol auszuwaschen und dann mit Salzsäure zu zerlegen, die mit Wasser gewaschene Fettsäure wird weiter getrocknet und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nach sorgfältigem Trocknen der Krystalle ist dann eine Schmelzpunktsbestimmung jeder Fraction vorzunehmen und diese später, nachdem man die Säuren noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt hat, zu wiederholen. (Vergl. auch §§ 130 und 131.)

§ 17. Um solche Schmelzpunktsbestimmungen von Fettsäuren etc. mit kleineren Mengen derselben auszuführen, bringe ich diese auf Quecksilber, welches sich in einem kleinen Becherglase befindet. Letzteres wird langsam, so dass die Temperatur nur in ca. 2 Minuten um einen Grad steigt, in einem kupfernen cylindr. Trockenapparate, wie derselbe zum Trocknen von Filtern gebraucht wird, erwärmt, darf aber nicht auf dem Boden desselben stehen, sondern ist so befestigt, dass zwischen letzterem und dem Boden des Becherglases eine Luftschicht von mindestens von 3—4 cm sich befindet. Um genau beobachten zu können, wird anstatt des Kupferdeckels der Apparat mit dem oberen Theile einer farblosen Glasflasche verschlossen, deren Boden abgesprengt ist und durch deren Kork man das Thermometer so einführt, dass seine Kugel gerade von Quecksilber bedeckt ist und dass diese sich in nächster Nähe der zu untersuchenden Substanz befindet¹⁾.

§ 18. Die Schmelzpunkte, welche bei den einzelnen Fractionen vor und nach der Reinigung beobachtet wurden, werden notirt. War in ein und derselben Fraction beidemale der gleiche Schmelzpunkt wahrgenommen, oder ergaben die verschiedenen Bestimmungen nur Differenzen von $0,5^{\circ}$, so kann man daraus oft mit ziemlicher Sicherheit entnehmen, dass nur eine Fettsäure in dem betreffenden Niederschlage vorkommt. Man vergleicht dann die Resultate dieser Beobachtungen mit den bekannten Schmelzpunkten der wichtigeren Fettsäuren und sucht das Resultat dieser Vergleiche durch die Elementaranalyse zu bestätigen.

Nach den bisherigen Untersuchungen schmilzt Caprinsäure

¹⁾ Siehe über diesen Gegenstand auch Pohl im Polyt. Centrbl. Jg. 1855, p. 165, Bergmann im Kunst- und Gewerbebl. f. Bayern. Jg. 1867, Januarheft, Buis in den Annal. d. Chem. und Pharm. B. 44, p. 152, Wimmel in den Annal. der Phys. B. 133, p. 121, Redwood im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 6 (3 Ser.) p. 1009 (1876).

bei 30,0°, Laurinsäure bei 43,6°, Myristinsäure bei 53,8°, Palmitinsäure bei 62,0°, Stearinsäure bei 69,2°, Arachinsäure bei 75,7°.

Gemenge von zwei dieser Säuren zeigen weiter nach den Untersuchungen von Heintz ¹⁾ bei gewissen Mischungsverhältnissen einen Schmelzpunkt, welcher niedriger ist als die der beiden Bestandtheile. Ebenso hat Heintz wahrgenommen, dass oft je nach den Verhältnissen, in denen die beiden Säuren im Gemenge vorliegen, das wiedererstarrende Gemisch in charakteristischer Weise krystallisirt oder wohl gar amorph wird. Er fand, dass

Gemisch von Stearins.	Palmits.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
100	0	69,2° C.	—	schuppig krystallinisch
90	10	67,2°	62,5° C.	ebenso
80	20	65,3°	60,3°	fein nadelig krystallinisch
70	30	62,9°	59,3°	ebenso
60	40	60,3°	56,5°	unkrystallinisch höckerig
50	50	56,6°	55,0°	grossblättrig krystallinisch
40	60	56,3°	54,5°	ebenso
30	70	55,1°	54,0°	unkrystall., wellig, glanzlos
20	80	57,5°	53,8°	sehr undeutlich nadelig
10	90	60,1°	54,5°	schön nadelig, krystallinisch
0	100	62,0°	—	schuppig krystallinisch

Palmits.	Myristins. ²⁾	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
100	0	62,0°	—	schuppig krystallinisch
90	10	60,1°	55,7°	ebenso
80	20	58,0°	53,5°	schuppig u. undeutlich nadelig
70	30	54,9°	51,3°	äusserst fein nadelig
60	40	51,5°	49,5°	unkrystallinisch, höckerig
50	50	47,8°	45,3°	grossblättrig krystallinisch
40	60	47,0°	43,7°	undeutlich blättrig
30	70	46,2°	43,7°	ebenso
20	80	49,5°	41,3°	unkrystallinisch
10	90	51,8°	45,3°	in langen Nadeln
0	100	53,8°	—	schuppig krystallinisch

Myristins.	Laurins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
100	0	53,8°	—	schuppig krystallinisch
90	10	51,8°	47,3°	ebenso
80	20	49,6°	44,5°	äusserst fein krystallinisch
70	30	46,7°	39,0°	ebenso

¹⁾ Annal. der Physik. B. 92, p. 588. Vergl. auch ibid. B. 84, p. 226.

²⁾ Ueber eine Fettuntersuchung aus meinem Laboratorium, bei welcher Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure gefunden wurden, siehe Greenish in Pharm. Journ. Vol. 10, No. 516, p. 909.

Gemisch von		schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens:
Myristins.	Laurins.			
60	40	43,0° C.	39,0° C.	unkrystallinisch
50	50	37,4°	35,7°	grossblättrig krystallinisch
40	60	36,7°	33,5°	unkrystallinisch
30	70	35,1°	32,3°	unkrystallinisch, wedelig
20	80	38,5°	33,0°	ebenso
10	90	41,3°	36,0°	nadelig krystallinisch
0	100	43,6°	—	schuppig krystallinisch
Stearins. Myristins.				
100	0	69,2°		schuppig krystallinisch
90	10	67,1°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80	20	65,0°		etwas weniger deutlich schuppig krystall.
70	30	62,8°		noch weniger deutlich schuppig krystall. ohne Nadeln und Blätterform
60	40	59,8°		beginnende schuppige Krystallisation, keine Spur von Blättern und Nadeln
50	50	54,5°		unkrystallinisch opak
40	60	50,4°		schön grossblättrig krystallinisch
30	70	48,2°		blättrig krystallinisch
20	80	47,8°		undeutlich krystallinisch
10	90	51,7°		unkrystallinisch opak
0	100	53,8°		schuppig krystallinisch
Palmits. Laurins.				
100	0	62,0°		schuppig krystallinisch
90	10	59,8°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80	20	57,4°		etwas weniger deutlich schuppig krystall.
70	30	54,5°		noch weniger deutlich schuppig krystall.
60	40	51,2°		körnig, undeutlich schuppig krystallinisch
50	50	47,0°		fast ganz unkrystallinisch und opak
40	60	40,1°		schön grossblättrig krystallinisch
30	70	38,3°		kleinblättrig krystallinisch
20	80	37,1°		feinkrystallinisch undeutlich
10	90	41,5°		unkrystallinisch
0	100	43,6°		schuppig krystallinisch
Stearins. Laurins.				
100	0	69,2°		schuppig krystallinisch
90	10	67,0°		noch deutlich schuppig krystallinisch
80	20	64,7°		ebenso
70	30	62,0°		deutlich körnig schuppig
60	40	59,0°		körnig, beginnende schupp. Krystallisation
50	50	55,8°		fast unkrystallinisch, schwach körnig
40	60	50,8°		unkrystallinisch, warzig

Gemisch von Stearins. Laurins.	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
30 70	43,4° C.	auf der Oberfläche glänzende Flächen kleiner Krystalle
20 80	38,5°	unkrystallinisch, warzenförmig
10 90	41,5°	unkrystallinisch
0 100	43,6°	schuppig krystallinisch.

In Gemischen, welche 3 Fettsäuren enthalten, beobachtete Heintz ein noch weiteres Herabgehen der Schmelzpunkte selbst dann, wenn die dritte zugesetzte Säure für sich einen höheren Schmelzpunkt hat, wie die beiden übrigen. Von einem Gemische aus 30 Theilen Palmitinsäure und 70 Theilen Myristinsäure, welches bei 46,2° schmilzt und unkrystallinisch erstarrt, wurde, falls von demselben 20 Theile mit Stearinsäure versetzt wurden, beobachtet:

Stearins. Theile	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
1	45,2° C.	unkrystallinisch
2	44,5°	ebenso
3	44,0°	ebenso
4	43,8°	ebenso
5	44,6°	ebenso
6	45,6°	ebenso
7	46,0°	ebenso
8	46,5°	ebenso

Wurden 20 Theile eines Gemisches aus 30 Theilen Myristinsäure und 70 Theilen Laurinsäure, welches bei 35,1° schmilzt, mit Palmitinsäure versetzt, so nahm man folgendes wahr:

Palmitins. Theile	schmilzt bei	Art des Erstarrens:
1	33,9° C.	unkrystallinisch
2	33,1°	ebenso
3	32,2°	ebenso
4	32,7°	ebenso
5	33,7°	ebenso
6	34,6°	ebenso
7	35,3°	ebenso
8	36,0°	ebenso
9	37,3°	undeutlich feinnadelig
10	38,8°	feinnadelig.

Man ersieht aus diesen Tabellen, dass es wichtig ist, genau die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Fractionen hergestellt sind, zu beobachten. Hatte man z. B. in den ersten Niederschlägen eine Fettsäure, deren Schmelzpunkt = 68° und die man deshalb für Stearinsäure halten möchte, hatte man weiter aus den folgenden Niederschlägen Säuren etwa mit 56,6° und noch später wiederum eine Säure mit 62° Schmelztemperatur isolirt, so kann man daraus schliessen, dass diese letzere Palmitinsäure ist und

dass die zwischen der Stearin- und Palmitinsäurefraction fallenden Präcipitate Gemenge von diesen beiden Säuren darstellen. Nach der Heintz'schen Tabelle würde der Schmelzpunkt $56,6^{\circ}$ einem Gemenge aus 50 Theilen Stearin- und 50 Theilen Palmitinsäure zukommen und das erstarrende Gemisch müsste grossblättrig krystallinisch sein. Sollte in keiner der Fractionen Palmitinsäure, wohl aber eine Säure, deren Schmelzpunkt zwischen 53° und 54° fällt, beobachtet worden sein, so hätte man auf Abwesenheit der ersteren und Anwesenheit von Myristinsäure zu schliessen und das bei $56,6^{\circ}$ schmelzende Gemenge enthielte dann ungefähr 55 Theile Stearin- und 45 Theile Myristinsäure.

Es ist leicht einzusehen, dass man unter Verwerthung dieser Beobachtungen auch zu einem annähernd richtigen Urtheil darüber gelangen kann, in welcher Menge die einzelnen Fettsäuren in dem zu untersuchenden Fette vorliegen.

Reine Stearinsäure löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 40 Theilen abs. Alkohol, viel leichter in Aether. Durch letzteren lässt sie sich, in Wasser suspendirt, leicht ausschütteln und so sammeln. Ihr Baryum- und Magnesiumsalz lösen sich in siedendem abs. Alkohol, scheiden sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus.

Palmitinsäure löst sich bedeutend leichter in warmem und kaltem Alkohol und sehr leicht in Aether. Auch sie kann durch letzteren ausgeschüttelt werden.

§ 19. Den Theil der alkoholischen Flüssigkeit von § 16, welcher auf neuen Zusatz von Magnesiumacetat und Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt, kann man bei Luftverdünnung destilliren und so vom Alkohol befreien. Ich führe das hier und in vielen anderen Fällen in der Weise aus, dass ich die mit der Flüssigkeit beschickte Retorte, in welche man zweckmässig auch einige Platinschnitzel bringt, mit einem Liebig'schen Kühler luftdicht verbinde, diesen gleichfalls luftdicht mit einer tubulirten Vorlage versehe und endlich letztere durch Bleiröhren mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe in Verbindung setze. Man kann so, auch wenn man nur auf etwa $\frac{1}{2}$ Atmosphäre evacuirt hat, selbst wässrige Auszüge etc. im Wasserbade schnell concentriren und vermeidet dabei Zersetzungen, welche sonst durch Ueberhitzung oder Einwirkung von Luft etc. nur allzuleicht veranlasst werden.

Nachdem der Alkohol abdestillirt worden, wird der Retortenrückstand ausgegossen, mit etwas Wasser nachgespült, mit Salzsäure angesäuert und die fette Säure, welche sich auf dem Wasser ansammelt, entweder mechanisch oder durch Ausschütteln mit Aether abgetrennt. Bei Untersuchung dieser Säure hat man namentlich auf Glieder der Oelsäurereihe (§§ 130 und 131) und die verwandte Ricinölsäure Rücksicht zu nehmen. (Siehe auch § 12.) Man kann zunächst, um sich einigermassen zu orientiren,

die Elementarzusammensetzung feststellen und muss dann, falls diese sowie die früher beobachteten Reactionen des Oeles nicht schon direct auf eine bestimmte Säure hinweisen, versuchen, etwa durch längere Behandlung des durch Erhitzen der Säure mit Bleioxyd in der Wärme erhaltenen Pflasters mit Aether (ölsaures Blei ist in diesem löslich) oder abs. Alkohol Trennungen vorzunehmen oder etwa in alkoholischer Lösung einer aus der Säure hergestellten Natronseife durch fractionirte Fällungen mit Baryumacetat oder Kalkacetat oder Chlorcalcium Trennungen zu erreichen. (§§ 130 und 131.)

Chlorophyll und Alkaloide als Beimengungen des Fettauszuges.

§ 20. Wenn man Pflanzentheile mit Petroläther zum Zweck der Fettbestimmung extrahirt, so beobachtet man häufig im durchfallenden Lichte eine grüne Färbung des Auszuges, welche meistens von Chlorophyll herrührt. Solche Lösungen sind stark fluorescirend; bei auffallendem Lichte erscheinen sie blutroth. Trotzdem reines Blattgrün in Petroläther schwer löslich ist, ist es in diese Auszüge übergegangen, weil seine Löslichkeit durch das vorhandene Fett beeinflusst wird. Dass es sich hier in der That um Chlorophyll handelt, lässt sich leicht spectroscopisch darthun. Licht, welches durch Lösungen dieses Stoffes fällt, erfährt eine Veränderung verschiedener Farbengattungen, welche sich durch Absorptionsbänder des Spectrums erkennen lässt. Wir beobachten (vergl. die Tafel 1 zu § 148 unter 13 und 14) in letzterem, wenn die Fraunhofersche Linie *A* auf 17, *B* auf 28, *C* auf 34, *D* auf 50 und *F* auf 90 fällt, vier ¹⁾ Absorptionsbänder, welche zwischen *B* und *F* liegen und von denen der intensivste zwischen *B* und *C* auf Theilstrich 30—42, die 3 anderen auf 44—50, 52—56, 58—60 fallen. Von Theilstrich 80 an tritt allmälige Verdunkelung ein. Von diesen Absorptionsbändern werden in verdünnteren Lösungen nur die beiden ersterwähnten beobachtet, man hat demnach in dem Fehlen oder Vorhandensein der übrigen den Beweis, dass die Menge des Blattgrüns relativ klein oder gross ist. Absolute Werthe für die Menge des Chlorophylls wird man sich nur schwer verschaffen können, weil selbst in relativ stark gefärbten Lösungen desselben meist nur äusserst geringe Quantitäten vorliegen, und weil wir bisher keinen Weg kennen, um diese von den begleitenden Stoffen zu befreien. Sollen Reihen von Analysen mit ein und derselben Pflanze ausgeführt werden, etwa um deren Veränderungen unter

¹⁾ Bei Untersuchung eines frischen Blattes sieht man nur den stärksten Streifen zwischen *B* und *C*. Vergl. Vogel Ber. d. d. chem. Ges. B. 11, p. 623 und p. 1367 (1878).

Einfluss der Jahreszeit, bestimmter Culturbedingungen etc. zu erfahren, so wird man aber auf optischem (colorimetrischem) Wege die relativen Chlorophyllmengen ermitteln können. Nicht rathsam ist es aber zu diesem Zwecke, die Petrolätherauszüge anzuwenden, weil in der Regel in diese nicht die Gesamtmenge des Chlorophylls eingeht. Es ist am besten zu diesem Zwecke Aether- oder Alkoholauszüge zu benutzen, bei denen man Beimengungen fremder färbender Substanzen oft dadurch vermeidet, dass man den Pflanzentheil zunächst mit Wasser mehrmals auszieht, den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur wieder austrocknet und dann erst das Chlorophyll durch Alkohol oder Aether aufnimmt. (Siehe weiter in §§ 37 und 132.)

Unter dem Mikroskop finden wir das Chlorophyll meistens an halbweiche, dem Protoplasma verwandte Substanzen gebunden, oft in Form kleiner Körnchen, sogenannter Chlorophyllkörnchen, denen Weingeist den Farbstoff entzieht, seltener vertheilt über den gesammten Wandbelag einer Zelle oder Theile desselben. Durch Chlorwasser und Eau de Labarraque wird Chlorophyll gebleicht, durch verdünnte Säuren gelb, durch conc. Salzsäure blau gefärbt.

§ 21. Das mit Petroläther extrahirte Fett kann auch, wenn es aus einem alkaloidhaltigen Pflanzentheile her stammt, mit Alkaloiden gemengt sein und zwar auch dieses in Fällen, wo die vorhandene Pflanzenbase in Petroläther unlöslich ist (Delphinin, Atropin, Hyoscyamin etc.). Auch hier trägt das Fett die Schuld der Beimengung, welche man dadurch nachweisen kann, dass man den nach Verdunstung des Petrolätherauszuges bleibenden Rückstand mit durch etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser schüttelt, später die wässrige Flüssigkeit (falls sich Emulsionen gebildet haben, durch Stehenlassen bei 40—50°) wieder abtrennt, die letzten Antheile etwa suspendirten Fettes durch Ausschütteln mit Petroläther beseitigt und endlich in der klaren wässrigen Flüssigkeit mit Gruppenreagentien auf Alkaloide reagirt. (Conf. § 63.) Selten wird die Alkaloidmenge so gross sein, dass sie bei der summarischen Fettbestimmung einen nennenswerthen Fehler veranlassen könnte. Wohl aber kann unter diesen Umständen die Alkaloidbestimmung, welche ja in der Regel mit nur sehr kleinen Mengen zu thun hat, fühlbare Fehler haben; ja es kommen Fehler vor, wo alles vorhandene Alkaloid mit dem Fett in Solution geht und wo ersteres übersehen würde, wenn man nicht auf diesen Umstand achtet. Deshalb ist die obenerwähnte Procedur vorzunehmen, um die so extrahirte Alkaloidmenge später mit den Auszügen zu vereinigen, in welchen vorhandene Pflanzenbasen aufgesucht werden sollen.

Untersuchung der ätherischen Oele.

§ 22. Wie in § 11 der einfachere Fall Berücksichtigung fand, dass fettes aber nicht ätherisches Oel durch Petroläther extrahirt worden, so wollen wir hier zunächst auf solche Fälle eingehen, wo durch Petroläther ätherisches Oel, aber kein odernur sehr geringe Mengen von Fett in Lösung gebracht wurden.

Auch diese ätherischen Oele werden wir häufig unter dem Mikroskop als stark lichtbrechende Tröpfchen und langgezogene Massen erkennen, welche in kaltem Alkohol löslich (Fette lösen sich, wenn überhaupt, in der Regel erst in warmem), in Wasser unlöslich sind, und von denen ein Theil auch unter dem Mikroskop einige der in § 142 zu besprechenden Farbenreactionen erkennen lässt.

Es kommt hier darauf an, eine möglichst genaue Mengenbestimmung des ätherischen Oeles auszuführen und zwar so, dass der Aufwand an Untersuchungsmaterial ein geringer ist. Ich habe, um dieser Aufgabe gerecht werden zu können, durch Herrn Osse experimentelle Untersuchungen darüber anstellen lassen¹⁾, ob die Verdunstung der Petrolätherauszüge so vorgenommen werden könne, dass das Lösungsmittel vollständig entfernt werde, ohne dass man zugleich von dem ätherischen Oele verliere. Die Methode, welche nach zahlreichen Versuchen sich noch als die relativ beste ergab, war folgende. Eine genau abgemessene Menge des Petrolätherauszuges — am besten nicht mehr als 1—2 CC (falls auf 1 g Substanz 5 CC. Lösungsmittel angewendet waren), wird auf eine genau tarirte, luftdicht verschliessbare Glasschale (conf. § 9) und mit dieser unter eine Glasglocke (Fig. 1) A gebracht, welche unten gut abgeschliffen und auf eine mattgeschliffene Glasplatte gestellt ist. Durch einen Tubulus der Glocke wird ein Glasrohr *a* eingeführt, welches bis nahe an das Niveau der zu

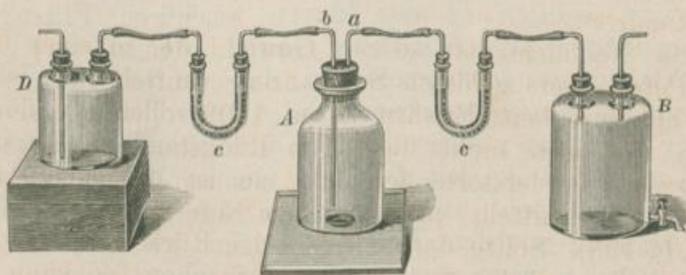


Fig. 1.

verdunstenden Flüssigkeit trockene Luft zuleiten kann, ein zweites Glasrohr *b*, welches unmittelbar unter dem Tubulus mündet, ist

¹⁾ Arch. f. Pharm. 3 R. B. 7, p. 104 (1875).

dazu bestimmt, mit einem Aspirator *B* verbunden zu werden und langsam Luft aus dem Apparate zu saugen. Zwischen Aspirator und Glasglocke ist, ebenso vor dem Zuleitungsrohre, ein Chlorcalciumrohr *c* einzuschalten. Unterlässt man es, für völlige Trockenheit des Luftstromes zu sorgen, in welchem die Verdunstung des Petroläthers erfolgen soll, so kann die Glasschale, welche sich bei letzterer stark abkühlt, durch condensirtes Wasser beschlagen und beschwert werden. Darum thut man gut, den Apparat noch mit einer Woulff'schen Flasche *D* zu verbinden, welche zu $\frac{1}{3}$ mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist. In diesem Apparate lässt man nun, während ein Luftstrom denselben passirt, bei Zimmertemperatur den Petroläther verdunsten, indem man sogleich, wenn dieses Resultat erreicht scheint, d. h. wenn der Rückstand nur noch schwach nach Petroläther riecht, das Durchleiten der Luft unterbricht, die Glasschale schliesst und auf die Wage bringt. Nachdem man das Gewicht genau ermittelt, setzt man die geöffnete Schale genau eine Minute lang der Luft aus, bedeckt und wägt wieder. Es wird dies so lange wiederholt, bis die beiden letzten Wägungen gleiche Gewichtsverluste ergeben haben und es wird dann angenommen, dass die hier constatirten Gewichtsverluste die Menge von ätherischem Oel ausdrücken, welche pro Minute bei der herrschenden Temperatur in Luft diffundiren. Es wird weiter angenommen, dass die gleiche Menge von Oel bei jedem früheren Mal, wo die Flüssigkeit eine Minute lang der Luft ausgesetzt war, verdunstete und dementsprechend der aus der letzten Wägung berechneten Menge ätherischen Oeles sovielmals der gefundene „Verdunstungscoefficient“ hinzuaddirt, als die Schale der Luft exponirt worden ist (conf. Beleganalysen in § 136). Nur wo der Verdunstungscoefficient kleiner als 1 mg ist, unterlässt man diese Correctur. Vielleicht wäre es zweckmässig, in die Glasglocke während der Verdunstung reine Kohlensäure zu leiten, da viele ätherische Oele in diese weit langsamer als in atmosphärische Luft diffundiren.

§ 23. Nachdem man so das Gewicht der in einer bestimmten Menge Petroläthers gelösten Substanzen ermittelt hat, ist zu untersuchen, ob diese beim Erwärmen auf 110° vollständig flüchtig sind, oder ob sie einen nicht flüchtigen Rückstand — Harz, Fett — hinterlassen. Ist letzteres der Fall, so ist natürlich das Gewicht desselben zu ermitteln und von dem des Oelrückstandes zu subtrahiren (§ 138). Sollte der nichtflüchtige Rückstand einen grösseren Bruchtheil der gelösten Substanzen ausmachen, so kann man nach Beseitigung des ätherischen Oeles sich überzeugen, ob er auch nun noch in Petroläther löslich ist oder nicht. Wie Fett Alkaloide und Chlorophyll mit in Solution bringen kann, so können durch ätherische Oele auch solche Harze theilweise in den Petroläther geführt werden, welche — rein — in diesem nicht löslich

sind. Nachdem das ätherische Oel beseitigt, würden diese oft bei neuer Behandlung des Rückstandes mit Petroläther ungelöst bleiben und man könnte, nachdem man mit ihnen gleichzeitig extrahirtes Fett durch den Petroläther fortgenommen, die Harze allein wägen. (§ 146.)

Selbstverständlich thut man gut, die in §§ 22 und 23 beschriebenen Versuche mehrmals zu wiederholen und aus den Resultaten Mittelwerthe zu berechnen. Dass diese Methode der summarischen Bestimmung ätherischer Oele keine absolute Genauigkeit garantirt, brauche ich wohl kaum anzugeben; da sie aber bisher eigentlich die einzige ist, welche wir zur Verfügung haben, wird sie doch wohl vorläufig einige Beachtung finden dürfen. Bei schwerer flüchtigen Oelen — Zimmt-, Nelkenöl etc. — hat sie übrigens recht gute Resultate ergeben, weniger gute bei Terpenen, wie Citronen- und namentlich Terpentinöl.

§ 24. Kommt es nun darauf an, genaueren Einblick in die Qualität des ätherischen Oeles zu gewinnen, so muss man sich aus einer grösseren Menge des Untersuchungsobjectes 5—100 kg einen Vorrath des Oeles herstellen und zu diesem Zwecke ist besonders die Destillation der, eventuell zuvor gut verkleinerten und mit Wasser aufgeweichten, Substanz in einem Strome gespannter Wasserdämpfe zu empfehlen. Damit diese das Destillationsobject gut durchdringen können, wird letzteres im Apparate abwechselnd mit Stroh geschichtet. Als Destillat erhält man Wasser und ätherisches Oel, die man mit Hülfe von Burettten oder Florentinerflaschen von einander trennt. Man vergesse aber nicht, dass manche ätherische Oele in Wasser ziemlich leicht löslich sind und schüttele deshalb die abgetrennte wässrige Flüssigkeit portionsweise so mit leichtsiedendem Petroläther aus, dass ein und dieselbe kleine Portion des letzteren zu allen Ausschüttelungen benutzt wird. Auch nun lasse man zuletzt den Petroläther in dem in § 22 beschriebenen Apparate (im Kohlensäurestrom) verdunsten und vereinige den Oelrückstand mit dem vom Wasser abgehobenen Oele. (§ 137.)

§ 25. Man vergesse ferner nicht das vom Oel getrennte Wasser auf seine Reaction gegen Lackmus zu prüfen. Oft wird dasselbe deutlich sauer reagiren und Ameisensäure, Essigsäure oder andere flüchtige Fettsäuren und dergl. enthalten. Man kann in diesem Falle die kohlenstoffreicheren Säuren von der Buttersäure an durch Ausschütteln mit Aether oder Petroläther gewinnen. Zur Gewinnung aller, auch der kohlenstoffärmeren, kann man das Wasser mit Natronhydrat sättigen, verdunsten, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) neutralisiren; scheidet sich auf der wässrigen Flüssigkeit eine ölige Säure ab, so ist namentlich auf Angelica- oder Baldriansäure oder noch kohlenstoffreichere Glieder der Fettsäurenreihe Rücksicht zu nehmen (Prüfung des Geruches, des Siedepunktes, der Elementarzusammen-

setzung etc.). Hierüber ist weiter in §§ 139 und 140 nachzulesen. Ist die abgeschiedene Säure in Wasser löslich, so kann man versuchen, sie durch Zusatz von Chlorcalcium von diesem zu trennen (Propion-, Buttersäure) und, falls dies nicht gelingt, endlich auf Ameisen- und Essigsäure prüfen (Verhalten gegen Quecksilberchlorid, Eisenchlorid und Silbersalpeter, welcher letztere auch durch Acrylsäure reducirt wird) desgleichen auf salicylige Säure. Letztere färbt sich mit Eisenchlorid violett. Siehe auch § 33. Salicylige Säure kann gleichfalls durch Aether ihrer wässerigen Lösung entzogen werden. Ueber Blausäure siehe § 34.

Sehr ähnlich der Ameisen-, Essig- und Acrylsäure scheint die Toxicodendronsäure zu sein, welcher Maisch einen Theil der giftigen Eigenschaften des Rhus Toxicodendron zuschreibt. Auch sie lässt sich durch Destillation isoliren, auch sie reducirt, wie Ameisensäure, Silbernitrat und Goldchlorid langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen. Sie wirkt aber nicht auf Quecksilberoxydulnitrat und Chromsäure reducirend ein, wie das die Ameisensäure thut, und theilt nicht die Eisenchloridreaction der Essigsäure etc.; das Quecksilberoxydsalz der Toxicodendronsäure ist in Wasser schwer löslich¹⁾ (Ameisensäure reducirt Quecksilberchlorid zu Chlorür).

§ 26. Man muss sich ferner daran erinnern, dass einige aromatische Säuren, z. B. Salicyl- und Benzoësäure (§ 55) mit Wasserdämpfen schon bei 100° verflüchtigt werden und dass demnach bei solchen Oeldestillationen auch von diesen Säuren in das Wasser etwas übergehen kann. Von der Salicylsäure werden schon beim Ausschütteln mit Petroläther kleine Mengen durch letzteren aufgenommen. Besser kann sie durch Aether oder Chloroform, welches letztere sich auch zur Isolirung der Benzoësäure eignet, aufgenommen werden. Man gewinnt nach Verdunsten solcher Ausschüttelungen sowohl Benzoë- wie Salicylsäure, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind (Salicylsäure in ca. 300 Th.)²⁾, als krystallinische Rückstände und unterscheidet beide Säuren durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid, welches bekanntlich die letztere blau färbt. Benzoësäure lässt sich zwischen Uhrgläsern leicht sublimiren, sie wird, in einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelöst, nach Verdunstung des überflüssigen Ammoniaks durch Eisenchlorid isabellfarben gefällt.

Auch Zimmtsäure könnte unter ähnlichen Umständen in das Destillat übergegangen und aus diesem wieder abgeschieden worden sein. Man unterscheidet sie von den beiden obengenannten

¹⁾ Vergl. Americ. Journ. of Pharm. V. 38, p. 4 (1866).

²⁾ Ueber die von Mandelin in meinem Laboratorium ausgeführte Nachweisung von Salicylsäure in Viola tricolor, siehe Sitzungsbr. d. Dorpater Naturw. Gesellsch. Jg. 1879, p. 77.

Säuren durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel wie Kaliumhyperpermanganat, mit welchem sie beim Erwärmen in wässriger Solution Bittermandelöl liefert, während Benzoësäure gerade umgekehrt mit Natriumamalgam, d. h. mit einem Reductionsmittel, Bittermandelöl giebt. (Siehe auch § 38.)

Etwa vorhandene Zimmtsäure könnte im Untersuchungsobjecte mitunter aus gewissen Estern, z. B. Styracin (zimmtsäures Cinnamyl) oder Cinnamein (zimmtsäures Benzyl) entstanden sein. Beide sind in Petroläther löslich und werden bei Zerlegung mit Alkali in Zimmtsäure und die betreffenden Alkohole gespalten. Styracin krystallisirt in Nadeln, welche nach Scharling bei 44° schmelzen¹⁾, Cinnamein ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Ersteres riecht nach Vanille, letzteres schwach nach Perubalsam.

Hat man eine der erwähnten 3 Säuren isolirt, so ist besonders darauf zu achten, ob nicht in derselben wässrigen Flüssigkeit auch die ihnen correspondirenden Aldehyde — salicylige Säure, Bittermandelöl, Zimmtaldehyd — vorkommen und ob sie nicht erst während oder nach der Destillation unter Sauerstoffaufnahme aus diesen hervorgegangen sind. (§ 33.)

§ 27. Die grösseren Oelmengen, welche durch Destillation erhalten worden sind, prüfe man, nachdem sie völlig vom Wasser befreit und eventuell filtrirt worden sind, auf ihre Consistenz. Sollte bei längerem Stehen in einer Kältemischung ein krystallinischer Bestandtheil sich ausscheiden, so wäre dieser zu trennen und gesondert zu untersuchen. Desgleichen untersuche man die Oele auf ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht, (§ 141) beachte auch etwa vorhandene Fluorescenz und prüfe, wo diese erkennbar, ob nicht das Oel an warmes Wasser eine direct oder auf Zusatz von Kalihydrat fluorescirende Substanz abgiebt. Auch etwaige Harzrückstände von der quantitativen Bestimmung des Oeles (§ 23) kann man mit warmem Wasser behandeln und hier in ähnlicher Weise (eventuell unter Anwendung von Kali) auf fluorescirende Körper, namentlich auf Umbelliferon (§ 43) Rücksicht nehmen. Man kann dann endlich auch bei den später nach § 36 ff. zu isolirenden Harzbestandtheilen sich überzeugen, ob sie in Mischung mit Sand bei trockener Destillation Umbelliferon liefern, oder ob sie beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren dieses Zersetzungsproduct geben.

Die ätherischen Oele sind ferner auf ihr specifisches Gewicht zu untersuchen, zu welchem Zwecke man, wo nur kleine Mengen der ersteren zur Verfügung stehen, vortheilhaft eine kleinere Westphal'sche Senkwage verwendet. (Vergl. § 141.)

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 97, p. 90, sp. 174 (1856), siehe ferner Rügheimer Diss. Tübingen 1873, Kraut, Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 152, p. 129 (1869), und von Müller, Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876, p. 274.

Man suche ferner zu ermitteln, welche Stärke ein Weingeist haben muss, um mit dem Oele in jedem Verhältniss mischbar zu sein und zwar mische man zunächst einen Tropfen des Oeles mit ebensoviel Weingeist, beachte aber auch, ob nicht selbst, wo eine klare Mischung solchergestalt erlangt wurde, -weiterer Zusatz einiger Tropfen Spiritus wiederum eine Trübung veranlasst. Diese Versuche können übrigens nur dann zur Charakteristik des Oeles benutzt werden, wenn sie mit ganz frischem Oel gemacht werden. Bei längerem Aufbewahren verändern sich manche Oele so, dass sie für Alkohol schwerer oder leichter löslich werden, oder mit kleinen Mengen Weingeist sich klar, mit grösseren aber trübe mischen. (§ 141.)

§ 28. Es ist ferner empfehlenswerth, mit kleinen Mengen des ätherischen Oeles einige qualitative Versuche auszuführen, um das Verhalten gegen einzelne Reagentien kennen zu lernen. Ich habe zu diesem Zwecke als Reagentien namentlich Schwefelsäure, rein und in Combination mit Zucker, mit Salpeter und mit Eisenchlorid, ferner Salpetersäure, alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff, Chloroformlösung von Brom, Pikrinsäure etc. empfohlen. Die von mir und einigen meiner Schüler mit den wichtigeren ätherischen Oelen beobachteten Resultate stelle ich in § 142 zusammen.

§ 29. Einige ätherische Oele sind schwefelhaltig. Man erkennt das, wenn man einige Tropfen des Oeles mit einer Mischung aus reinem Natriumcarbonat und Salpeter mengt, dann in eine etwa 15 cm lange an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt, den vorderen Theil der Rohres gleichfalls mit Soda-Salpetermischung beschickt und nach Art der Elementaranalysen glüht. Nach dem Lösen des im hinteren Drittel der Röhre befindlichen Salzgemenges in wenig Wasser und nachdem man mit Salzsäure übersättigt und so lange erhitzt hat, bis keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr beobachtet werden, prüft man mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

Häufiger genügt es bei schwefelhaltigen Oelen auch, eine Probe derselben mit Kalilauge von 1,3 zu erwärmen und nach Zusatz von Wasser auf entstandenes Schwefelkalium mittelst Nitroprussidnatrium zu prüfen (blaue bis blauviolette Färbung).

Einzelne ätherische Oele sind ferner als Nitrile von Säuren aufzufassen (Ol. Tropaeoli, Nasturtii, Lepidii etc.) und dementsprechend stickstoffhaltig. Man weist den Gehalt an Stickstoff nach, indem man einen Tropfen des Oeles mit Natrium glüht, abkühlt, in Wasser löst, mit einigen Tropfen Eisenoxyduloxydlösung mengt und nach einigen Minuten Salzsäure bis zur sauren Reaction zusetzt, wodurch ein Niederschlag von Berlinerblau bewirkt wird.

Würde ein ätherisches Oel eine Rhodanverbindung ent-

halten (Senf-, Cochleariaöl), so müssten beide, die Schwefel- wie die Stickstoffprobe, ein positives Resultat ergeben.

§ 30. Auch in den ätherischen Oelen, welche wir aus Pflanzentheilen isoliren, liegen uns meistens Gemenge vor, welche in mehrere nähere Bestandtheile zerlegt werden können. Wollen wir diese letzteren aufsuchen, so haben wir von vornherein anzuerkennen, dass auf eine genaue quantitative Trennung bei dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse nicht reflectirt werden kann. Der Hauptgrund für letztere Erfahrung ist in der Leichtzersetzlichkeit und der grossen Neigung vieler ätherischen Oele, sich zu polymerisiren, zu suchen. In den meisten Fällen bleibt uns als Trennungsmittel der einzelnen Gemengtheile eines Oeles nur der Weg der fractionirten Destillation, die solange wiederholt werden soll, bis wir Producte von einigermaßen constantem Siedepunkt erlangt haben. Gerade aber bei diesen Destillationen findet nicht selten eine Umsetzung der Oele statt und zwar entweder so, dass sich Polymere des ursprünglichen Oeles mit höherem Siedepunkt bilden, oder dass aus sauerstoffhaltigen Oelbestandtheilen unter Abgabe von Wasser Kohlenwasserstoffe entstehen.

Vielleicht würde man eine wesentliche Verbesserung dieser Operationen dadurch erzielen können, dass man die Destillationen bei Luftverdünnung vornimmt. Man würde aber, um diese Modification des Verfahrens nutzbar zu machen, zunächst festzustellen haben, bei welcher Temperatur solche Oelbestandtheile, welche häufiger in der Natur vorkommen, destillirbar sind. Bei gewöhnlichen Druck lassen sich viele der in ätherischen Oelen vorkommenden Terpene bei ca. 155—157°, manche der Polymeren derselben bei ca. 190°, andere bei ca. 250° destilliren. Man hat in dieser Erfahrung selbstverständlich einen guten Anhalt für die Zerlegungsversuche.

Diese und andere fractionirte Destillationen, welche bei Pflanzenanalysen vorkommen, nimmt man zweckmässig in kleinen Kochflaschen vor, welche man mit den von Linnemann empfohlenen Dephlegmatoraufsätzen versieht. (Conf. § 143.)

§ 31. Als wesentliche Bestandtheile ätherischer Oele sind bisher vorzugsweise folgende beobachtet worden: Terpene der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$, die häufig den Siedepunkt bei 155° bis 157° zeigen, Polymere derselben der Formel $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$, deren Siedepunkte häufig in der Nähe von 190° oder 250° liegen, ferner sauerstoffhaltige Substanzen der Zusammensetzung $C^{10}H^{20}O$, $C^{10}H^{18}O$, $C^{10}H^{16}O$, $C^{10}H^{14}O$, $C^{10}H^{12}O$, $C^{10}H^{12}O^2$, seltener findet man Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{10}H^{14}$, sehr selten solche der Zusammensetzung C^nH^{2n} . Von diesen Oelbestandtheilen beobachten wir, dass die meisten sauerstoffhaltigen leichter als die Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$ in der Kälte krystallisiren, wir werden deshalb in den durch Abkühlung gewonnenen krystallinischen

„Stearoptenen“ besonders auf erstere Rücksicht zu nehmen haben (Ausnahme Rosenöl = $C^n H^{2n}$).

Hat man ein solches Stearopten abgetrennt, so versuche man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol und jedesmaliges starkes Abpressen zwischen Fliesspapier zu reinigen und nehme dann eine Elementaranalyse vor, nachdem man auch mit der Alkohollösung des gereinigten Stearoptens den Brechungsexponenten ermittelt, desgleichen womöglich die Substanz auf ihre Schmelz- und Siedepunkte, Dampfdichte etc. untersucht hat. Man prüfe endlich auch, ob man durch Destillation über Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink aus ihnen Kohlenwasserstoffe gewinnen kann.

Ebenso unterwirft man die flüssigen Oeltheile der verschiedenen Fractionen den obenerwähnten Versuchen mit Ausnahme des letzten. Häufig wird man finden, dass die sauerstoffhaltigen aetherischen Oele, desgleichen diejenigen, welche Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$ enthalten, bei den in §§ 28 und 142 angegebenen Versuchen sehr charakteristische Farbenreactionen liefern, während Oele, welche vorzugsweise die Terpene $C^{10}H^{16}$ enthalten, hierzu in der Regel weniger disponirt sind. Letztere kann man häufig zum Zweck der Elementaranalyse durch Destillation über Natrium reinigen.

§ 32. Neben den erwähnten Bestandtheilen, welche übrigens trotz häufiger Uebereinstimmung in der Zusammensetzung aus verschiedenen Pflanzen mit ziemlich ungleichen Eigenschaften (Geruch, Polarisationsverhalten etc.) isolirt werden, enthalten einzelne ätherische Oele noch andere Bestandtheile, welche ziemlich verschiedenen Gruppen angehören können. Aldehyde, Ester und Alkohole, Säuren etc. sind in einzelnen Oelen aufgefunden worden.

§ 33. Will man eine aldehydische Substanz in einem ätherischen Oele aufsuchen, so kann man zunächst prüfen, ob, was nicht selten eintreten wird, das Oel im Stande ist, aus einer ammoniakalischen Silberlösung Silber abzuscheiden. Ist dies der Fall gewesen, so schüttele man das Oel mit einer conc. wässrigen Lösung von saurem Natriumsulfit. Die meisten Aldehyde werden von solcher Lösung leicht aufgenommen und lassen sich von etwa sonstigen Oelbestandtheilen, welche von saurem Natriumsulfit nicht gebunden werden, durch Abheben der letzteren von der wässrigen Lösung trennen. Aus der Verbindung mit saurem Sulfit setzt man das Aldehyd wieder in Freiheit durch Sättigen des Sulfites mit Natronhydrat oder durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure. Das sich abscheidende Aldehyd kann, nachdem man seine wichtigeren physicalischen Eigenschaften, wie Geruch etc. geprüft hat, auch darauf untersucht werden, ob es in ätherischer Ammoniaklösung krystallinische Niederschläge bewirkt. Endlich wird auch hier eine Elementaranalyse des Aldehydes vorgenommen. Von

Aldehyden und Halbaldehyden, auf welche man besonders seine Aufmerksamkeit richten möge, nenne ich diejenigen der Pelargon-, Capron- und Methylcapron-, der Angelica- und Zimmtsäure, die salicylige Säure und das Bittermandelöl. (§§ 25 und 26.)

§ 34. Säuren würde man dem ätherischen Oele durch Schütteln mit verdünnter Kali- oder Natronlauge entziehen und nach Verdunstung der wässerigen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Freiheit setzen können (conf. §§ 25 und 139). Ausser den schon früher bezeichneten flüchtigen Säuren würde man namentlich auch auf Blausäure, die übrigens beim Schütteln mit Natronlauge z. Th. in Ameisensäure übergeht, zu achten haben. Sie wird am besten im wässerigen Antheile des Destillates (§ 25) aufgesucht und durch den bekannten Silberniederschlag, durch die Rhodan- und Berlinerblauprobe dargethan.

§ 35. Hat man ein ätherisches Oel auf beigemengte Ester zu prüfen, so muss man sich daran erinnern, dass letztere in der Regel durch Erhitzen im Autoclaven mit Aetzlauge oder Barytwasser zersetzt werden und neben einem Salz der betreffenden Säure den Alkohol des in ihnen vorhandenen basischen Radicales liefern, den man mit dem Wasser abdestillirt. Essigsäures Octyl, wie es im Heracleumöle vorkommt, würde dementsprechend neben essigsäurem Salz Octylalkohol ergeben. Auch gewisse substituirte Säuren, wie Methylsalicylsäure, würden in ähnlicher Weise zu zerlegen sein und letztere würde z. B. neben salicylsaurem Salz Methylalkohol entstehen lassen. Die letztere Klasse von Substanzen würde auch unter Einfluss von Jodwasserstoff zerfallen — Methylsalicylsäure z. B. in Jodmethyl und Salicylsäure.

Die unter solchen Umständen freiwerdenden Alkohole und Jodide müssen, falls sie nicht in Wasser schwerlöslich sind und von diesem durch Abheben getrennt werden können, durch fractionirte Destillation, bei der man häufig mit Erfolg von Chlorcalcium und anderen wasserentziehenden Substanzen Gebrauch machen wird, geschieden werden²⁾. Auch über sie ist auf Grundlage der Elementaranalyse, der Siedepunkts- und Dichtigkeitsbestimmung ein Urtheil zu suchen. Gleiches gilt endlich auch für den Fall, dass ein ätherisches Oel a priori einen Alkohol enthielte.

Von den häufiger aus ätherischen Oelen abgeschiedenen Alkoholen siedet Methylalkohol bei 58,6°, Aethylalkohol bei 78,4°, Propylalkohol bei 96°, Isopropylalkohol bei 83—84°, Butylalkohol bei 109°, Isobutylalkohol bei 96—98°, Amylalkohol bei 130°, Pseudoamylalkohol bei 120°, Hexylalkohol bei 148°, Heptylalkohol bei 175,5—177,5°, Octylalkohol bei 196—197°.

¹⁾ Vergl. Wanklyn in den Chem. News Vol. 26, p. 134.

²⁾ Bei Estern, welche Aethylalkohol als Spaltungsproduct liefern, kann dieser direct aus dem specifischen Gewicht des Wasseralkoholgemisches berechnet werden.

Zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole rathen V. Meyer und Locher in Jodür umzuwandeln, dieses mit doppeltem Gewicht Silbernitrit und etwas Sand zu mengen, zu destilliren, das Destillat mit starker Kalilauge und Kaliumnitrit zu schütteln und dann mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. War ein primärer Alkohol vorhanden, so wird die Mischung roth, bei einem secundären blau (beim Schütteln mit Chloroform nimmt dieses das blaue Product auf). Tertiäre Alkohole geben ungefärbte Zersetzungsproducte. In der secundären Reihe gelingt die Reaction bis zum Amylalkohol, in der primären bis zum Octylalkohol (Gutknecht).

Für die Untersuchung der aus Estern abgeschiedenen Säuren, welche sich aus dem Alkali- oder Barytsalze wieder durch Schwefel- oder Phosphorsäure isoliren lassen, können die in §§ 25, 34 und 130 angegebenen Gesichtspunkte Verwendung finden.

III.

Untersuchung der in Aether löslichen Substanzen, Harze und verwandter Stoffe.

§ 36. Nachdem man die in Petroläther übergehenden Antheile der Pflanze soweit möglich untersucht hat, wird der Rückstand (conf. § 9), welcher bei Einwirkung und längerem Nachwaschen mit ersterer Flüssigkeit nicht in Lösung gegangen ist, vom Filter genommen und das Filter aufbewahrt. Der Rückstand wird bei Zimmertemperatur getrocknet und darauf 7—8 Tage mit reinem Aether macerirt. Ich rathe dasselbe Gefäß, welches schon bei der Extraction mit Petroläther benutzt worden ist, wieder anzuwenden. Hat man dasselbe nur gut ausgewaschen und wieder getrocknet, so braucht man nicht so ängstlich darauf Bedacht zu nehmen, dass aller Rückstand auf das Filter kam. Auf für die in § 47 zu besprechenden Alkoholextractionen sollte man womöglich dasselbe Gefäß und bei den folgenden Filtrationen das Filter, durch welches schon der Petroläther und Aetherauszug ging, verwenden. Den zu diesem Zwecke nöthigen Aether lasse ich mehrere Wochen über krümligem Chlorcalcium stehen und rectificire ihn so, dass von dem Chlorcalcium nichts in das Destillationsgefäß kommt. Um constante Resultate bei der Analyse zu erhalten, ist es wichtig, dass man den Aether möglichst frei von Wasser und Alkohol anwendet. Gewöhnlicher käuflicher Aether würde z. B. aus manchen Gerbsäure haltenden Pflanzentheilen einen Theil letzterer — bald mehr, bald weniger — in Solution bringen, in obiger Weise rectificirter Aether thut das meistens nicht. Da es nicht gut möglich ist, durch käuflichen Aether alle Gerbsäure aus einem Pflanzentheile fortzunehmen, so verzichte ich lieber ganz