Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Bern
Band: - (1855)
Heft: 348-351

Artikel: Über das Templinöl : Beitrag zur Kenntniss der Terebene
Autor: Flückiger, F.A. / Brunner, C.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-318456

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Nr. 348 bis 351.

F. A. Flückiger, über das Templinöl. Beitrag zur Kenntniss der Terebene.

(Vorgetragen den 6. Mai und den 3. Juni 1854.)

Der naturhistorische Theil der Chemie zeichnet sich dadurch vortheilhaft vor andern Disciplinen der Naturgeschichte aus, dass die chemischen Verbindungen durchgehends mit mathematischer Schärfe charakterisirt sind; die organische Chemie jedoch hat in dieser Beziehung Abweichungen, ja eigentlich dunkle Stellen, aufzuweisen. Isomerie, Polymerie und Metamerie sind derartige Verhältnisse, die zwar dem tiefer eingehenden Studium immer noch Anhaltspunkte zur Orientirung und Sichtung darbieten. Eine zahlreiche Familie organischer Verbindungen widersetzt sich ganz besonders dem Bestreben der Chemiker, ihren Gliedern eine feste Stellung anzuweisen und deren Charakterisirung im Einzelnen mit der sonst geforderten Bestimmtheit durchzuführen. Es sind diess die zahllosen ätherischen Oele, und namentlich die Hydrocarbone, deren zahlreichste Gruppe, die der Terebene, nach der allgemeinen Formel $C^n + \frac{n}{4} H^n$ ($C^{20} H^{16}$) zusammengesetzt ist.

Hierher gehören eine Menge natürlich vorkommender ätherischer Oele, wie z. B. die der Aurantiaceen, mancher Labiaten, wie Lavandula und Rosmarinus, die von Cubeba, Copaiva, Elemi, Piper, endlich die der meisten [1]) Coniferen und namentlich der Prototyp der Gruppe, das sogenannte Terpentinöl, welches die verschiedenen Pinus-Arten liefern. Der Zusammensetzung nach, wenn

---

[1]) Das Thujaöl weicht sehr von den übrigen ab.

(Bern. Mittheil. Juni 1855.)

auch nicht ihrer Eigenschaften wegen, zählen wir auch einige künstliche Oele hierher, wie Kautschin, Bernsteinöl, Colophen, Metaterebenthen, auch das Steinöl.

Diese Terebene zeigen in ihren physikalischen Eigenschaften und ihren chemischen Reactionen oft unmerkliche Uebergänge oder völlige Uebereinstimmung, so dass ihre Verschiedenheit oft auf Eigenthümlichkeiten beruht, welche der Messung nicht zugänglich sind, wie z. B. der Geruch. Es ist als trügen sie eben nur ein Zeugniss ihrer verschiedenen Herkunft an sich. So lässt sich nicht wohl von jedem einzelnen Gliede der Tereben-Gruppe behaupten, es stelle wirklich ein chemisches Individuum, eine chemische Species vor. Ganz bestimmt ist dieses nicht der Fall mit dem Terpentinöl. Was man unter diesem Namen verstehen muss, ist keine einzelne Verbindung, sondern eine Anzahl ätherischer Oele, welche allerdings, trotz des mehr oder weniger ausgesprochenen individuellen Gepräges, unter sich grössere Aehnlichkeit und völlige Uebergänge zeigen, und sämmtlich von Pinus-Arten abstammen. Eine chemische Diagnose des Terpentinöls ist somit nur innerhalb ziemlich weiter Grenzen möglich. Worin nun — bei aller Uebereinstimmung im Ganzen — diese Verschiedenheiten ihren letzten Grund haben, ob nur Ein Kohlenwasserstoff den Terebenen überhaupt zu Grunde liegt, dessen Eigenschaften durch geringe Beimengungen modificirt würden, oder ob mehrere (isomere oder polymere) vorhanden sind und, in verschiedenen Verhältnissen gemengt und durch molekulare Umsetzungen verändert, die verschiedenen Oele erzeugen — sind Fragen, die noch nicht genügend beantwortet werden können.

Einen kleinen Beitrag zur Beleuchtung dieser Verhältnisse und zur näheren Begründung der oben angedeu-

teten Auffassung des Begriffes Terpentinöl glaube ich durch folgende Notiz zu liefern.

In den Apotheken mancher Gegenden, namentlich des deutschen Theils des Kantons Bern, wird von Landleuten häufig Tannzapfenöl verlangt und als äusserliches und innerliches Heilmittel bei Menschen und Vieh in einer Menge von ganz verschiedenen Fällen [1]) angewandt. Sehr oft wird unter diesem Namen das gewöhnliche käufliche Terpentinöl gegeben; in vielen Apotheken dagegen erhält man ein schon auf den ersten Blick davon verschiedenes Oel, welches in der pharmaceutischen Nomenclatur als „Oleum templinum [2]), Oleum Pini, Oleum abietinum oder Abietis, Huile de Sapin ou de Temple, Huile de Pif" figurirt. In der einschlagenden Literatur über diese Panacee herrscht eine grosse Verwirrung.

Fueter (Pharmacop. Bernensis tentamen, pag. 525) gibt an, das Oleum templinum, Tannzapfen- oder Krummholzöl, werde aus Zapfen und jungen Spitzen von Pinus sylvestris und andern Arten erhalten, es unterscheide sich vom Terpentinöl nur durch den mehr balsamischen citronähnlichen Geruch und höheres specifisches Gewicht.

Nach Wiggers (Pharmakognosie) ist Pinus Pumilio die Stammpflanze. Das Oel ist nach diesem Pharmakognosten „von dem gemeinen Terpentinöl wesentlich verschieden, so dass es durch dieses nicht ersetzt werden kann." Er lässt es aus den Zweigspitzen gewonnen werden.

Gren (Hdbch. d. Ch. 3. Aufl. 1806) sagt, aus dem Holze von Pinus Abies, P. Picea und P. sylvestris er-

---

[1]) Zur Heilung von Wunden, bei Blähung des Viehs, Fluor albus, Tympanitis, Euterentzündung der Kühe (der sogen. Viertel); auch zur Vertreibung des Ungeziefers, z. B. der Maulwurfsgrillen.

[2]) Was der Name „Templin" bedeutet, ist mir ein Räthsel geblieben.

halte man durch Schwelen „dünnere Harze", welche durch Destillation das Kienöl, Ol. templinum s. Pini, liefern.

Hagen (Lehrb. d. Apoth.-Kunst. 3. Aufl. 1786) gibt an, eine Abart der Pinus sylvestris, welche in den Karpathen, Ungarn, Tirol, Würtemberg und der Schweiz [1]) wachse, heisse der krummgebogenen (niederliegenden) Aeste wegen Krummholzbaum; das Krummholzöl, Oleum templinum, scheine das aus diesen Aesten gewonnene Oel zu sein.

In der von Haller bevorworteten Onomatologia med. compl., Bas. 1755, findet sich die Angabe: „Das aus dem „Holze von Pynus sylvestris destillirte Oel heisst Fich-„tenöl, Oleum templinum; es riecht sehr stark, brenz-„lich, und wird nur äusserlich gebraucht, wider Warzen „und Zittermäler."

Kosteletzky (Med.-pharm. Flora) führt als Stammpflanze Pinus Pumilio an. Das Oel diene zur Verfälschung theurerer ätherischer Oele [2]).

Aus diesen Citaten geht hervor, dass in früherer Zeit unter dem Templinöl allerlei Produkte verwechselt wurden, bald ätherische Oele, bald mit solchen gemengte Theere. So heisst auch der in unserer Gegend eigens aus Wachholderholz geschwellte Theer schlechtweg Wachholderöl. — Eine neuere Untersuchung Wöhler's [3]) bezieht sich ebenfalls auf ein hierher gehöriges Oel, nämlich ein aus frischen, von den Nadeln befreiten, harzfreien Zweigen der Rothtanne (Pinus Abies Linné) durch Destillation mit Wasser gewonnenes Oel. Es ist, nach Wöhler, farblos, dünnflüssig, im Geruche ganz verschieden

---

[1]) Pinus Mughus β) Pumilio Koch, die Legföhre.

[2]) Wozu es sich trefflich eignen dürfte!

[3]) Wittstein, Handwörterbuch, Art. „Tannenöl".

vom Terpentinöl, eher an die frischen Zweige erinnernd, siedet bei 167° C, und enthält, nachdem es entwässert ist, gegen 1 p. C. (!) Sauerstoff. Schüttelt man es mit Kalium, so gibt es seinen Sauerstoff ab, riecht nun viel angenehmer, dem Citronöl ähnlich, bricht stark das Licht, zeigt 0,856 spec. Gewicht und dieselbe Zusammensetzung wie Terpentinöl. Ganz dieselben Angaben macht Gottschalk [1]) und fügt bei, dass das Oel durch Destillation über Kalihydrat nur insofern verändert werde, als es den Geruch des Terpentinöls annehme. — Diese Beobachtung würde dafür sprechen, dass das Templinöl ganz einfach Terpentinöl sei, das einer Beimengung von sauerstoffhaltigem Oele seine abweichenden Eigenschaften verdanke.

Ich begann meine Untersuchung mit der Prüfung des in unserer Gegend gebräuchlichen käuflichen Templinöles. Es wird, wie es scheint, seit undenklicher Zeit in einigen abgelegenen Seitenthälern des Emmenthales und Oberaargaues in nicht unbedeutenden Quantitäten gewonnen und von einzelnen „Brennern" centnerweise den Apothekern und Droguisten gebracht, so dass es sogar gelegentlich exportirt werden kann. Sein Preis stellt sich an Ort und Stelle meist höher als der des Terpentinöls, welches aus den Pyrenäen, der Sologne und aus Nordamerika nach der Schweiz kömmt. Er ist jedoch sehr grossen Schwankungen unterworfen [2]), weil die Ausbeute ausserordentlich verschieden ist, je nachdem die Tannzapfen gerathen oder fehlschlagen. Aus letzterem Grunde wurde z. B. voriges Jahr (1854) kein Oel gewonnen, so dass ich noch nicht Gelegenheit hatte, die Darstellung desselben an Ort und Stelle zu beobachten.

---

[1]) Döbereiner's Apothekerbuch, Art. „Ol. Pini".

[2]) Im Jahr 1850 z. B. war der Preis 140, 1854 aber 240 Centimes per Kilogramm.

Laut den Berichten eines zuverlässigen Mannes, der sich (in den Bergen um Trachselwald) seit langen Jahren mit dieser Industrie befasst, werden im August und September die Zapfen mühsam von den Weisstannen (Pinus Picea Linné, Abies pectinata De Cand. — Sapin) gebrochen, einzeln zerschlagen und mit Wasser in kupfernen Blasen der Destillation unterworfen. Ein Mäss (15 Liter) solcher Zapfen gibt im Durchschnitt einen Schoppen (0,375 Litres) Oel. Zweige oder Nadeln der Weisstanne oder Zapfen der Rothtanne (Pinus Abies Linné, Abies excelsa De Cand. — Epicéa) werden zur Destillation durchaus nicht verwendet, angeblich weil sie sich nicht zerbrechen lassen; vielleicht weil die Ausbeute geringer oder das Produkt nicht von der gesuchten Qualität wäre. Es bleiben eben in dieser Hinsicht noch die übrigen Coniferen und zwar auch deren einzelne Organe zu untersuchen, da es gar wohl denkbar wäre, dass sogar Zapfen, Nadeln und der Balsam (Terpentin) eines und desselben Baumes verschiedene Oele lieferten. — Pinus sylvestris, die in unserer Gegend häufig ist, dient ebenfalls bestimmt nicht zur Bereitung des Templinöls. Es ist daher diese Industrie, bei uns wenigstens, an das massenhafte Auftreten der Weisstanne geknüpft; d. h. an die montane Region, da in der Ebene die Rothtanne mehr vorherrscht. Im Jura und den Vogesen, wo die Weisstanne zwischen 700 und 1100 Meter grosse Waldungen bildet, scheint dieses Oel nicht dargestellt zu werden; wenigstens waren meine Erkundigungen danach erfolglos.

Ich habe Oel aus verschiedenen Lokalitäten unseres Kantons und von sehr verschiedenem Alter untersucht und daran immer dieselben hervorstechenden Eigenschaften bemerkt. Es ist wasserhell, Anfangs ganz farblos, erhält aber mit der Zeit einen Stich ins Grünlichgelbe,

was bei den Verehrern seiner Heilkraft sehr beliebt ist und als „Goldgelb“ gepriesen wird. Diese eigenthümliche Färbung des Oeles ist schon an geringen Quantitäten desselben, namentlich im reflektirten Lichte, deutlich sichtbar; sie erreicht jedoch niemals einen tiefern Ton, als z. B. die Farbe des Chlors bei gewöhnlicher Temperatur. Am Terpentinöl, auch altem, bemerkt man diese Färbung nicht. Was das Templinöl sehr vom Terpentinöl unterscheidet, ist der ganz abweichende, eigenthümliche Geruch, den ich für meinen Theil sehr angenehm bâlsamisch finde, während mir der des Terpentinöls entschieden unangenehm vorkömmt [1]. Meiner Ansicht nach riecht das Templinöl ungefähr wie ein Gemisch von Citron- und Melissenöl. Sein Wohlgeruch zeigt sich besonders stark bei der Destillation. Bei nur einiger Aufmerksamkeit ist eine Verwechslung des Templinöls mit Terpentinöl dem Geruche nach unmöglich; auch bei sehr geringen Quantitäten ist der Unterschied auffallend. Eine Beimischung von $^1/_4$ Terpentinöl zu Templinöl ist auf diese Weise sicher zu entdecken für Jemand, der den reinen Geruch des letztern kennt.

Es reagirt, wenn nicht gar zu alt, nicht auf Lakmus, besitzt hingegen, wie die meisten ätherischen Oele, in ganz eminentem Grade die Fähigkeit, organische Pigmente zu zerstören, gleich dem Chlor. In dieser Beziehung verhält es sich genau so, wie dies Schönbein [2] vom Terpentinöl nachgewiesen hat. Selbst concentrirte kochende Indigolösung wird auf Zusatz geringer Quantitäten Tem-

---

[1] Wenn die physiologischen Wirkungen des Templinöls gleich denen des Terpentinöls sind, so würde es sich durch seinen angenehmeren Geruch ohne Zweifel besser zur medicinischen Anwendung eignen, wo dieses indicirt ist.

[2] Verhandl. der Naturf. Gesellsch. in Basel. X. 5.

plinöl fast augenblicklich entfärbt, ja sogar frisch aus der Lösung des Indigweisses niedergefallener Indigo.

Mit Schwefelblei [1]) oder Indigo gefärbte Leinwandstreifen werden durch Templinöldämpfe bei gewöhnlicher Temperatur im Licht und im Dunkeln bald gebleicht, wenn man sie in Flaschen über einer Schicht des Oeles aufhängt. Pigmente lebender Pflanzen, wie z. B. die gesättigten Farben der grossen kultivirten Viola-Arten (Pensées), werden durch das Eintauchen in Templinöl sehr rasch zerstört. Gelöstes Jodkalium wird gebräunt, Ferrocyankalium in Ferridcyankalium übergeführt, Eisenoxydulsalze höher oxydirt. Kurz, unser Oel zeigt in hohem Grade alle die frappanten oxydirenden Wirkungen, welche Schönbein für das Terpentinöl und überhaupt die Gruppe der Terebene nachgewiesen hat. Die Erscheinung ist indessen quantitativ äusserst verschieden und bei allen übrigen Terebenen, welche ich untersuchen konnte (z. B. Citron-, Wachholder-, Rosmarin-, Lavendel- und Bergamot-Oel), ohne Vergleich schwächer als bei Templin- oder Terpentinöl. Einzig das Sabinaöl kömmt diesen beiden sehr nahe. Es mag übrigens auch wohl sein, dass die Grösse dieser Wirkungen variirt, je nach dem Stadium der „Oxygenation", in welchem sich diese Oele befinden. Dass der Sauerstoff allerdings in ganz besonderer Weise gebunden sein muss, um diese Wirkungen zu erzeugen, geht auch daraus hervor, dass den sauerstoffhaltigen Oelen, wie Nelken-, Kümmel- und Zimmtöl, diese Eigenschaft abgeht. Setzt man diesen Oelen während des Siedens z. B. kleine Mengen Indigolösung zu, so wird die

---

[1]) Dieser Versuch gelang mir nicht in der Weise, wie Greville Williams (Journ. de Pharm. et de Ch. Août 1853) angibt, ebensowenig mit Templinöl als den übrigen Oelen.

Farbe nicht zerstört, wohl aber augenblicklich durch wenige Tropfen Templinöl. Schönbein unterscheidet daher sehr richtig zwischen Sauerstoff, mit welchem sich die Oele bloss „beladen — oxygenirt" haben, und Sauerstoff, der konstitutives Element derselben ist und dann dieselben energischen Wirkungen nicht zeigt.

Das specifische Gewicht eines käuflichen Oeles von unbekanntem Alter fand ich = 0,866 bei + 5° C, = 0,862 bei + 12°, verglichen mit dem gleichen Volum Wasser von korrespondirender Temperatur. Unter genau gleichen Umständen zeigte rohes amerikanisches Terpentinöl respective 0,873 und 0,868, französisches aus Marseille bei 18° = 0,862 [1]), frisch rectificirtes Citronöl (Genua) = 0,859, frisch rectificirtes Wachholderöl (Wien) = 0,858, beides bei + 18° C, Sabinaöl, rectificirt = 0,867 bei 13,5° C.

Rectificirtes farbloses Templinöl, der Luft dargeboten, färbt sich schwach grünlichgelb, und verdickt sich durch Sauerstoffabsorption ziemlich rasch. Im Winter ist diese Veränderung nicht bedeutend; eine Probe, die aber den Sommer durch offen gestanden hatte, zeigte die Consistenz des gewöhnlichen Terpentins, ein specifisches Gewicht = 1,048 bei + 12° und sehr lieblichen Geruch, und zwar in weit höherem Grade als gewöhnliches oder gar rectificirtes Oel. Es ist dies also auch eine Bestätigung der Ansicht Schönbeins [2]) (und übrigens auch Liebigs), dass der Geruch der ätherischen Oele in directer Beziehung zu ihrer Oxygenation stehe.

Dieses verdickte Templinöl (Templinbalsam) röthete

---

[1]) Was also die oben pag. 139 angeführte Angabe eines höhern specifischen Gewichts für das Templinöl nicht bestätigt.

[2]) Am angef. Orte 12.

die weingeistige Lakmustinktur stark; ich konnte darin jedoch weder Sylvin- noch Ameisensäure finden.

Unterwirft man das rohe Oel in einer mit Platinspirale versehenen Retorte der Destillation, so gehen bei 140° C die ersten vereinzelten Tröpfchen über, bei 155° beginnt das Sieden, bei 169° geht das Oel reichlich und bei 172 in vollem Strahle über. Von da an bleibt das Quecksilber lange stationär, und zwischen 173 und 177° gehen wohl zwei Drittel des in Arbeit genommenen Quantums über. Später verdickt sich der Rückstand und färbt sich stark, während das Thermometer über 200° zeigt. Die geringe, unter 173° übergegangene Fraktion setzt etwas Wasser ab.

Es ist bekanntlich nicht möglich, bei so veränderlichen Substanzen, wie die ätherischen Oele, einen konstanten Siedepunkt zu bestimmen. Die thermometrischen Resultate können nur zu Durchschnittswerthen führen, welche indessen sichere Vergleichungen zulassen. Die folgenden, unter genau gleichen Umständen gemachten Bestimmungen zeigen diess deutlich:

	a	b
Templinöl, dieselbe Probe, welche zur Bestimmung des specifischen Gewichts gedient hatte	155°	166°
Amerikanisches Terpentinöl (Pinus australis Miller)	155	158
Französisches Terpentinöl (Pinus maritima De Cand.)	155	160
Citronöl, rectificirt, aus Genua .	173	176
Sabinaöl (Juniperus Sabina) aus den Alpen, roh	173,5	175
Wachholderöl, rectificirt, aus Wien .	170	185
Melissenöl, reines	217	226

a gibt die Temperatur des eben beginnenden Siedens, b die des vollen Kochens. — Die Versuche wurden nach der Kopp'schen Methode mit dem Kolben und Platinspirale, über der Weingeistflamme gemacht. — Man darf annehmen, dass das Terpentinöl im Durchschnitt um wenigstens volle zehn Grade tiefer siedet, als das Templinöl; denn ersteres geht in vollem Strahle über, wo letzteres eben erst ins Aufwallen kömmt. Trotz der sehr relativen Bedeutung des Siedepunktes bei Verbindungen, welche durch die blosse Wärme so grosse Veränderungen erleiden, kann doch eine Differenz von diesem Belang nur auf Rechnung einer wirklichen Molekularverschiedenheit gesetzt werden [1].

Da bei der Destillation aus der Retorte der grösste Theil des Oeles zwischen 173 und 177° überging, so wurde diese Portion besonders aufgefangen, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, davon abgegossen und aufs Neue destillirt. Es ging nun das Meiste bei 171 über, und bei 174° konnte die Destillation eingestellt werden. Der Geruch dieses gereinigten Oeles war nun merklich schwächer und weniger angenehm als der des rohen Oeles, wurde jedoch nach Kurzem wieder damit identisch. Das specifische Gewicht dieses rectificirten Oeles war = 0,856 bei + 6° und 27″ Barom., wenn Wasser unter gleichen Umständen = 1,000. Die Bestimmung wurde mit dem langhalsigen Regnault'schen Fläschchen gemacht, welches grosse Genauigkeit zulässt.

Im Kolben mit eingesenkter Platinspirale erhielt sich der Siedepunkt ziemlich constant bei 172°. Bei längerem Kochen und stärkerem Erhitzen steigt das Thermometer nach und nach, und das Oel verdickt und färbt sich.

---

[1]) Vgl. Gmelin, 4. Aufl. IV. 56.

Es darf somit, unter den obigen Einschränkungen, 172° C bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck als Siedepunkt des Templinöls gesetzt werden. Für Terpentinöl gilt gewöhnlich 156°, oder nach der Theorie 160°. Die ziemliche Stetigkeit dieses Siedepunktes spricht sehr dafür, dass das so erhaltene Templinöl ein reines homogenes Produkt sei. Blankes Kalium verändert sich darin nicht, und es ist auch in der That sauerstoffrei, nach der Formel $C^{20} H^{16}$ zusammengesetzt, welche verlangt

			Gefunden im Mittel
20 C	120	88,23	88,77
16 H	16	11,77	12,70
	136	100,00	100,47

Näheres über drei mit diesem Oele angestellte Elementaranalysen, welche Herr Prof. Brunner ausführte, verdanke ich seiner gütigen Mittheilung und lasse es am Schlusse dieses Aufsatzes folgen.

Bei sauerstoffhaltigen Oelen ist die Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat vorzüglich geeignet, reine Kohlenwasserstoffe herzustellen. Obwohl nach dem Obigen das Templinöl keinen Sauerstoff enthält, so schien es mir doch, im Hinblick auf Wöhler's und Gottschalk's Beobachtungen (ob. p. 140 u. 141) zweckmässig, das rohe Oel der Einwirkung des Kalihydrates zu unterwerfen. Es bräunt sich damit schon in der Kälte, und nach der Destillation bleibt das Kali als dunkle, schmierige, stechend riechende Masse zurück. Bei der Rectification wurden die ersten und letzten Antheile zurückgesetzt, und bloss die mittlere Fraktion entwässert und nochmals rectificirt; durch diese Behandlung wird der Siedepunkt etwas herabgerückt, indem das Oel bis fast auf den letzten Tropfen überdestillirt werden kann, ohne 173° zu überschreiten. Nament-

lich erhält sich das Quecksilber bei fortwährender Destillation im Strahle sehr lange genau bei 170°, und der Rückstand, kaum $^1/_{10}$ betragend, verdickt und färbt sich kaum, so dass auch das so gereinigte Oel ein sehr reines Produkt ist. Das specifische Gewicht desselben war bei + 6 = 0,859, es fängt im Kolben bei 168° an zu sieden, und das Quecksilber steigt langsam bis 173. Der Geruch dieses reinen Oeles ist auch ganz schwach, jedoch durchaus dem des Citron- oder Terpentinöles nicht ähnlicher geworden. Beim Kochen riecht es genau wie das rohe Oel, in hohem Grade an kochendes Melissenöl erinnernd. Auch Kalium verändert seinen Geruch nicht.

Demgemäss kann bei dem Templinöl von einer Beimengung eines sauerstoffhaltigen Oeles, welchem es etwa seine von Terpentinöl abweichenden Eigenschaften verdankt, nicht die Rede sein (oben pag. 141). Alles deutet vielmehr darauf hin, dass diese Abweichung, trotz vieler Aehnlichkeiten und gleicher Zusammensetzung der beiden Oele, ihren Grund in einer wirklichen Molekularverschiedenheit habe. In dieser Voraussetzung wurde auch das Verhalten der beiden Oele zur Wärme untersucht. Ich bestimmte das specifische Gewicht derselben bei correspondirenden Temperaturen zwischen + 30 und 130°, wobei ich mich einer ähnlichen Methode bediente, wie die, welche Kopp [1]) neulich für seine Bestimmungen vieler Ausdehnungscoëfficienten gewählt hat. Das direkt gefundene Gewicht des für alle einzelnen Bestimmungen (bis auf die Ausdehnung des Gefässes) gleichen Volums Oel bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen wurde verglichen mit dem (berechneten) Gewichte desjenigen Volums Wassers von der grössten Dichtigkeit, welches bei der

---

[1]) Ann. d. Ch. u. Pharm. Jan. 1855.

respectiven Temperatur in demselben Gefässe enthalten sein musste. Als Ausdehnungscoëfficient des Glases wurde für 1^0 C $\frac{1}{35000}$ angenommen. In dieser Weise wurde ermittelt:

Specifisches Gewicht	bei + 30^0	bei 100^0	bei 130^0 C
des Terpentinöls	0,851	0,796	0,762
des Templinöls	0,842	0,734	0,757

Hieraus ergibt sich, zwischen 30^0 und 130^0, der Ausdehnungscoëfficient

des Terpentinöls = 0,00116
„ Templinöls = 0,00112 } für 1^0C, im Durchschnitt,

welche Grössen als gleichwerthig angenommen werden dürfen, da bei diesen delikaten Versuchen so kleine Differenzen ganz innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Der Gang der Ausdehnung scheint zwar nicht derselbe zu sein, indem bei dem Terpentinöl der Coëfficient zwischen 100 und 130^0 grösser ist als zwischen 100 und 30^0, und beim Templinöl umgekehrt kleiner. — Es dehnt sich demnach 1 Volum Templin- oder Terpentinöl von 0^0 bis 100^0 auf 1,116 Volumina ($1^1/_8$) aus. Dalton [1]) hat diese Grösse zu nur 1,070 ($1^1/_{14}$) bestimmt, geringer als sie für Weingeist ($1^1/_8$) und für fette Oele ($1^1/_{12}$) angenommen wird, was wenig wahrscheinlich ist. Joule und Playfair fanden für Terpentinöl 1,110 [2]).

Sehr wichtige Aufschlüsse über die Molekularconstitution solcher Körper wie die isomeren ätherischen Oele haben wir ohne Zweifel von den optischen Untersuchungen zu erwarten. Es war mir darum zu thun, auch in dieser Beziehung das Templinöl zu prüfen. Um vergleich-

---

[1]) Gmelin, 4. Aufl. I. 207.
[2]) Quarterly journ. of the Lond. chem. soc.

bare und genaue Resultate zu erhalten, übergab ich dasselbe Herrn Marcellin Berthelot in Paris, Assistenten am Collège de France, welcher eben eine namentlich in optischer Beziehung sehr ausführliche Arbeit über verschiedene Terpentinöle veröffentlicht hatte [1]. Derselbe hatte die Güte, mir folgende Mittheilungen zu machen: Das rohe Oel lenkt den polarisirten Strahl nach links ab, nämlich, bei einer Länge von 100 Millimeter, für

die Uebergangsfarbe (teinte de passage)	um $-85^0,_2$ links	Verhältniss $= \frac{23,16}{30}$ wie bei Quarz und Zucker;
den rothen Strahl	um $-65^0,_8$ links	

so dass das Rotationsvermögen berechnet mit dem specifischen Gewichte 0,856

$$[\alpha] = \frac{-65^0,_8 \text{ links}}{0,856} = -76^0,_9 \text{ links}$$

Das französische Terpentinöl (von Pinus maritima) aus der Sologne, durch Herrn Berthelot mit aller Sorgfalt selbst dargestellt, besitzt ein Rotationsvermögen von nur $-32^0,_4$ links, also sehr verschieden von dem unseres Templinöles. Ebenso das Terpentinöl desselben Baumes aus den Landes. Das amerikanische (Pinus australis) dagegen ist rechtsdrehend, wie auch das Citronöl.

Die oben (pag. 146) erwähnte Fraktion des rohen Templinöls, welche unter 173^0 übergeht, lenkt die Uebergangsfarbe um $-92,_5$ links ab, was eine wesentliche Verschiedenheit dieses Theiles von der Hauptmasse des Oeles anzeigt.

Der Brechungsexponent des Templinöls ist = 1,4671, des französischen Terpentinöls (aus Marseille) = 1,4637, also derselbe [2].

---

[1]) Sur les diverses essences de térébenthine, Ann. de Ch. et de Ph. XL.

[2]) Bestimmung des Hrn. Prof. Delffs in Heidelberg.

Berthelot fand den Geruch des Templinöls identisch mit dem des Isoterebenthens, das er durch zweistündiges Erhitzen des französischen Terpentinöls auf 300° erhalten hat. Auch specifisches Gewicht (0,849 bei 22°) [1]) und Siedepunkt (176°—178°) sind nahe übereinstimmend, das optische Verhalten dagegen ganz abweichend. Es ist gewiss bemerkenswerth, wie die Kunst auf diese Weise ein Produkt darzustellen vermag, das einige der hervorragendsten Eigenschaften mit dem Templinöl theilt und doch auch wieder nicht damit identisch ist.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Templinöls sind gleich denen des Terpentinöls; es löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol, in wasserhaltigem um so weniger, je mehr Wasser er enthält. Es erfordert z. B. (bei + 20°) 1 Th. Templinöl 7 Th. gewöhnlichen Weingeists von 0,839 spec. Gew. (85 %) zur Lösung. Im Wasser sehr wenig löslich, nimmt es selbst davon im völlig entwässerten Zustande weniger als 0,005 auf. Es löst Jod ganz ruhig auf, detonirt aber heftig mit Brom; Terpentinöl dagegen, roh und rectificirt, explodirt mit beiden aufs Heftigste, und ebenso Wachholder-, Sabina-, Citron- und Rosmarinöl.

Das Templinöl besitzt, wie (pag. 143) angegeben, in hohem Grade die Fähigkeit, sich in der Weise mit Sauerstoff zu verbinden, welche Schönbein als Oxygenation unterscheidet. Sehr gering dagegen ist sein Vermögen, sich in gewöhnlicher Weise zu oxydiren. Es äussert selbst beim Kochen oder längerem Aussetzen am Licht keine reducirende Wirkung auf Silber- und Quecksilberoxydsalze, oder auf Bleihyperoxyd, wie djess sauerstoffhaltige Oele thun — ein Beweis mehr, dass der Sauerstoff, welchen die Terebene aufnehmen, sich ganz anders zu ihnen

---

1) Ich fand Templinöl = 0,849 bei + 26°.

verhält, als der der in gewöhnlichem Sinne stauerstoffhaltigen Oele. Das Schönbein'sche Bild der „Beladung mit Sauerstoff" mag bis auf Weiteres das Verhältniss veranschaulichen, da dasselbe gewiss kein stöchiometrisches ist.

Die sauerstoffhaltigen, natürlich vorkommenden ätherischen Oele sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welche sehr oft mit den Terebenen isomer oder polymer sind, und oxydirten Kohlenwasserstoffen, welch letztere saurer oder indifferenter Natur sind. Die indifferenten treten gewöhnlich in fester Form auf und heissen dann Camphore oder Stearoptene. Der gewöhnliche (Laurineen-) Campher $C^{20}H^{16}O^{2}$ ist ebenfalls ein solches Oxyd, dessen entsprechender Kohlenwasserstoff jedoch nicht zugleich mit dem Campher vorkömmt. Umgekehrt finden sich die den Terebenen entsprechenden Camphore in der Natur nicht, oder nur unter besonderen seltenen Umständen, wie z. B. Dumas im Lavendelöl gewöhnlichen Campher fand. Es hängt dies offenbar mit der eben erwähnten geringen Affinität der Terebene zum Sauerstoff zusammen, welche selbst nicht erregt wird, wenn der Sauerstoff — bei gewöhnlicher Temperatur — in der concentrirten Form der Salpetersäure geboten wird. Wenigstens findet in diesem Falle sogar keine einfache Oxydation statt, sondern die Terebene nehmen den Sauerstoff nur zugleich mit Wasserstoff auf, obwohl gewiss nicht in der Form von Hydratwasser. Diese künstlichen Tereben-Camphore heissen daher schlechtweg sehr uneigentlich Hydrate. Vom Terpentinöl kennt man mehrere solcher Camphore, namentlich die zwei folgenden

$$C^{20}H^{20}O^{4} = C^{20}H^{16} + 4HO$$
$$C^{20}H^{22}O^{6} = C^{20}H^{16} + 6HO$$

(Bern. Mitth. 1855.)

Am leichtesten bildet sich der zweite Campher, und zwar nach der Vorschrift von Wiggers, wenn man 8 Gewichtstheile Oel mit 2 Th. gewöhnlicher Salpetersäure und 1 Th. Weingeist mischt und öfters schüttelt. In Hinsicht auf diese Campherbildung verhält sich jedoch das Terpentinöl etwas verschieden von den übrigen Terebenen, und zeigt sogar in seinen Varietäten selbst Verschiedenheiten. Bei (französischem) Terpentinöl beginnt die Campherbilbildung schon nach wenigen Tagen, und ebenso bei Citron- und Rosmarinöl. Bei allen übrigen Terebenen, welche ich untersuchte, geht es sehr viel länger, bis die ersten Krystalle anschiessen. So z. B. dauert es bei Templinöl, amerikanischem Terpentinöl, Sabina- und Wachholderöl 4 bis 6 Monate. Jedoch zeigt ein und dasselbe Oel unter anscheinend ganz gleichen Umständen in dieser Hinsicht oft unerklärliche Verschiedenheiten.

Ein Zusatz von etwa dem gleichen Volum Wasser zu dem Gemisch von Oel, Weingeist und Salpetersäure genügt, um unter allen Umständen, sowohl bei Terpentinöl als auch den übrigen Terebenen, die Campherbildung sehr rasch einzuleiten. So erhielt ich denselben krystallisirten Campher aus amerikanischem Terpentinöl, Sabina-, Wachholder-, Bergamot-, Lavendel, Neroli- und Pomeranzenschalen-Oel, sowie aus Tereben des Templinöls. Hat die Krystallisation einmal begonnen, so schreitet sie Sommer und Winter gleichmässig aber langsam fort. Den Beobachtungen von Wiggers, dass Sonnenlicht darauf Einfluss äussere, und dass in den ersten 14 Tagen der meiste Campher entstehe, könnte ich nicht beipflichten. Nimmt man die Krystalle auch öfter heraus, so schiessen bald wieder neue an, und zwar hat mir ein und dasselbe Gemisch noch nach anderthalb Jahren wieder neue Krystallisationen gegeben. Die Krystalle, welche langsam,

ohne Wasserzusatz anschiessen, sind immer besser ausgebildet und meist ganz farblos, obgleich sich ihre Mutterlauge stark verdickt und färbt. Wiggers gibt als grösste Ausbeute, die er (im Verlaufe von zwei Jahren aus Terpentinöl) erhalten habe, $8^1/_3$ p. C. an. — 160 Gramm Templinöl gaben mir in 5 Monaten 24 Gramm Campher, also 15 p. C., und nachher noch beinahe ebensoviel; Rosmarinöl in 4 Monaten 25 p. C. Letzteres scheint überhaupt die bestausgebildeten und reinsten Krystalle zu liefern. — Das Gemisch, aus welchem der Campher des Templinöls entsteht, nimmt einen sehr stark haftenden balsamischen Geruch an. Versetzt man es, z B. nach einem Jahr, mit viel Wasser, trennt das noch vorhandene Oel, entzieht ihm anhängende Säure und Wasser, so geht es bei der Destillation zwischen 175^0 und 185^0 über. Sein Geruch ist nun aber widerlich, fast empyreumatisch und jedenfalls durchaus von dem des ursprünglichen Oeles verschieden.

Bei längerem Aufbewahren des Oeles über blossem Wasser erhielt ich den Campher nicht, und fand auch keinen in Flaschen, wo zufällig wasserhaltiges Oel jahrelang aufgehoben worden war. Eben so wenig wussten mir die Fabrikanten, welche oft das Oel unvollständig vom Wasser trennen und so sehr lange aufheben, von derartigen Absätzen in ihrem Oele zu berichten. — Es scheint demnach die Salpetersäure in dem Terpentinöl (und den übrigen) diejenige Veränderung zu veranlassen, welche sie erst zur Aufnahme der Elemente des Wassers befähigt. Der Weingeist dient dazu, den Contact zwischen Säure und Oel zu vermitteln.

Die Krystalle des Camphers aus Templinöl (und den übrigen Terebenen) gehören dem rhombischen, ein und einaxigen, Systeme an. Es sind nämlich vorherrschende

Pyramiden (rhombische Oktaëder), deren Randkanten durch das verticale Prisma abgestumpft sind. Fast überall tritt auch noch ein brachydiagonales Doma auf. Nach der Naumann'schen Bezeichnungsweise ist es die Combination P. ∞P. $\breve{P}\infty$, die Form des schwefelsauren Zinkoxyds; mit dem Unterschied jedoch, dass an dem Terebencampher $\infty\breve{P}\infty$ gar nicht auftritt, und die Flächen P vorherrschen, so dass die Krystalle auf den ersten Blick einfach gedrückte Oktaëder vorstellen. Rammelsberg [1]) hat offenbar genau dieselbe Form von Krystallen aus Terpentinöl beschrieben; die Prismenwinkel von 78 und 102° wenigstens entsprechen denen des Templincamphers.

Bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst bei +30—40°, verdampft dieser Campher an der Luft nicht; er schmilzt bei 118° und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Masse; er kocht bei 250° und sublimirt sich in zolllangen dünnen federigen Spiessen und Nadeln. Er löst sich in 11,12 Th. kochenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in kurzen zerbrechlichen Prismen heraus, von trübem, verwittertem Aussehen. Es sind dieselben Prismen, welche an den beschriebenen Oktaëdern sekundär auftreten, und sie sind ebenfalls durch die Oktaëderflächen zugespitzt. Der Campher ist ferner löslich in fetten Oelen, Templin- und Terpentinöl (2,4 Th. lösen kochend 1 Th.), Weingeist (4 Th. von 85 % lösen kochend 1 Th., 26 Th. bei 0° 1 Th.), Aether (weniger reichlich), Glycerin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Aus dieser Flüssigkeit schiesst der Campher beim Erkalten in langen feinen Nadeln an, welche die Flüssigkeit nach allen Richtungen so durchsetzen, dass sie eine steife Gallerte bildet. Getrocknet zeigen diese Nadeln einen ausgezeichneten Seidenglanz.

---

[1]) Pogg. Ann. 63.

Wie die Mehrzahl der indifferenten organischen Substanzen löst sich der Terebencampher sehr reichlich unter geringer Wärmeentwicklung in rauchender und englischer Schwefelsäure zu einer tiefrothen Flüssigkeit, aus der sich jedoch auch in der Kälte sehr bald schweflige Säure entwickelt. Durch Zusatz von Wasser entsteht eine verhältnissmässig nur geringe Trübung, und das Ausgeschiedene vereinigt sich zu dünnen aufschwimmenden Häutchen, während einige dunkler gefärbte Flocken in der Flüssigkeit schweben. Dies liess an die Entstehung einer copulirten Säure denken, die jedoch durchaus nicht stattfindet. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so entwickelt sich reichlich schweflige Säure, und bei noch höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Flüchtige Zersetzungsprodukte treten nur in äusserst geringer Menge auf, und darunter, gegen Erwarten, kein Colophen. Die Schwefelsäure wirkt also in diesem Falle auch nicht etwa Wasser entziehend, d. h. sie kann es nicht, weil der Campher, wie oben (pag. 153) schon ausgesprochen wurde, kein Hydrat des Oeles ist. Auch bei der Destillation desselben mit Zinkchlorid erhält man nicht wieder Templinöl.

Beim Zusammenschmelzen des Camphers mit Iod erfolgt eine äusserst heftige Reaction.

Auch in käuflicher Salpetersäure ist der Campher sehr reichlich löslich und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Erwärmt man die Lösung behutsam, so erhebt sich eine dunkelgefärbte ölige Schicht auf der Flüssigkeit, die sich bald in einzelne niedersinkende Tröpfchen trennt, Bei nur etwas stärkerer Erwärmung erfolgt eine ausserordentlich heftige explosive Einwirkung, und es scheiden sich gelbe harzige Flocken aus. Die Flüssigkeit gibt beim Eindampfen keine Krystalle. — Auch bei mehrstündiger Behandlung der Krystalle mit kochender Salpetersäure

gelang die Darstellung einer der Camphersäure analogen Verbindung nicht.

Salzsäure ist ohne Wirkung auf den Campher.

Viele ätherische Oele besitzen die Fähigkeit, sich ohne Zersetzung mit wasserfreiem Chlorwasserstoff zu krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. Es genügt, unter Abkühlung das Oel mit wasserfreier Salzsäure zu sättigen, um aus dem Terpentinöl oder dem Camphen das Monochlorhydrat $C^{20} H^{16} + H Cl$ zu erhalten, den (unpassend) sogenannten künstlichen Campher. Unter gleichen Umständen liefert das Citronöl Bichlorhydrat $C^{20} H^{16} + 2 H Cl$. — Ausserdem liefert letzteres auch das Monochlorhydrat, sowie das Terpentinöl das Bichlorhydrat; jedoch, wie Berthelot [1]) gezeigt hat, nur bei besonderer Behandlungsweise und höchst sparsam [2]).

Von beiden unterscheidet sich das Templinöl. Es absorbirt ohne beträchtliche Temperaturerhöhung Chlorwasserstoff, indem es sich stark bräunt und einen schmierigen Absatz bildet. Sättigt man es bei -10^0 vollständig mit wasserfreier Salzsäure, lässt es selbst monatelang in dieser Atmosphäre von Salzsäure stehen, so scheidet sich Nichts ab. Die Flüssigkeit stellt keine bestimmte Verbindung von Salzsäure mit Oel vor. Digerirt man sie mit Kalk und unterwirft sie der Destillation, so geht bei 196^0—200 ein Oel von 0,916 spec. Gew. über, das ärmer an Salzsäure ist, und bei öfterer Wiederholung dieser Behandlung erhält man zuletzt ein chlorfreies Oel, welches den eigenthümlichen Geruch des Templinöls wieder besitzt.

Indessen hat Berthelot aus einer Probe dieses mit

---

1) Annales de Chimie et de Physique, XXXVII.

2) Das pag. 10 erwähnte Isoterebenthen gibt ein flüssiges Gemenge von Mono- und Bichlorhydrat (Berthelot).

Salzsäure gesättigten Oeles, welche ich ihm zustellte, mit Hülfe eines ihm eigenthümlichen Verfahrens (Behandlung mit rauchender Salpetersäure [1]) eine sehr geringe Quantität — etwa 2 p. C. — des Monochlorhydrates $C^{20}H^{16} + HCl$ abgeschieden und dessen Rotationsvermögen ($-23^0,_6$ links) nahezu gleich dem der entsprechenden Verbindung des französischen Terpentinöls ($-23^0,_9$ links) gefunden, so dass diese beiden Monochlorhydrate identisch sind.

Löst man diese Oele in Alkohol, Aether oder krystallisirter Essigsäure, so erhält man andere Resultate. Das Terpentinöl gibt wenig Bichlorhydrat, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich erst nach deren Verdunsten zeigt; das Citronöl erstarrt bald zu einem Krystallbrei des Bichlorhydrates,

$$C^{20} H^{16} + 2 H Cl,$$

und ebenso verhält sich das Templinöl. Aus 375 Gramm Templinöl, gemischt mit 120 Gr. absolutem Alkohol, erhielt ich 315 Gr. Bichlorhydrat, also 84 p. C., während die theoretische Ausbeute 153 p. C. gäbe, wenn sich eben die ganze Quantität des Oeles mit Salzsäure verbinden würde.

Nach einer brieflichen Mittheilung von Berthelot erhält man aus Citron-, Templin- und Terpentinöl das Bichlorhydrat ebenfalls, wenn man über rauchender Salzsäure eine Schicht Oel ausbreitet.

Die Eigenschaften des aus Templinöl dargestellten Bichlorhydrates sind genau die des aus Citronöl erhaltenen, welche Blanchet und Sell beschrieben haben. Es schmilzt bei 55^0 ganz ruhig, erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique, XXXVII.

Bei Anfang des Kochens (145°) entweicht schon viel Salzsäure, sogar schon unter 100°. Es wird nach dem Kochen nicht wieder fest.

Es gelingt nicht leicht, gut ausgebildete Krystalle des Bichlorhydrates zu erhalten; in Wasser und kaltem Alkohol ist es unlöslich, und aus heiss gesättigten Lösungen in Alkohol schiesst es in lockern voluminösen Blättchen an, welche so viel Mutterlauge einschliessen, dass das Ganze zu einer festen Masse erstarrt. Aus verdünnten Lösungen erhält man dünne rectanguläre rhombische Blätter; sehr oft scheidet sich jedoch das Bichlorhydrat aus solchen Lösungen als ölige Flüssigkeit ab, die nicht wieder krystallisirt.

Die Krystalle sind in ätherischen und fetten Oelen, Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme leicht löslich und aus letzteren durch Wasser wieder fällbar. Schwefelsäure löst die reine Verbindung ohne Färbung, und diese Lösung gibt beim Erkalten schöne Krystallblätter. In höherer Temperatur zersetzen Schwefelsäure und Salpetersäure das Bichlorhydrat sehr bald. — Mehrmals umkrystallisirtes Bichlorhydrat ist ganz farb- und geruchlos; dem ungereinigten hängt jedoch ein eigenthümlicher, nicht unangenehmer Geruch sehr hartnäckig an. Die Lösungen reagiren immer sauer.

Sabina-Oel gibt direkt kein festes Chlorhydrat, so wenig wie Wachholderöl, so dass diese beiden sich sehr von den übrigen Coniferen-Oelen unterscheiden.

Die durch trockene Destillation erhaltenen ätherischen Oele von der Zusammensetzung der Terebene, das Kautschin, Bernsteinöl, Steinöl, auch einige Derivate des Terpentinöls selbst, wie Colophen und Metaterebenthen, unterscheiden sich sehr von den erstern dadurch, dass sie weder Camphore (Hydrate) noch Chlorhydrate bilden. Bolley [1]) hat letzteres Verhalten benutzt, um eine Bei-

[1]) Schweiz. Gewerbebl. März 1853.

mischung von Terpentinöl in dem 2 bis 3mal theureren Steinöl zu entdecken, indem er das zu prüfende Oel mit wasserfreier Salzsäure sättigt. Diese Methode wird nach dem eben Gesagten unbrauchbar sein, wenn die Verfälschung mit Templinöl statt mit Terpentinöl ausgeführt wurde. Ich erhielt in diesem Falle selbst bei Zusatz von absolutem Alkohol kein festes Chlorhydrat. Wenn auch das Templinöl theurer und nicht so leicht zu haben ist, wie das Terpentinöl, so würde es sich für einen Betrüger doch lohnen, dasselbe zu solchen Zwecken anzuwenden. Man müsste alsdann die Bildung des Camphers (Hydrates) zur Ausmittlung der Verfälschung benutzen. Das Sättigen mit wasserfreier Salzsäure ist auch, für praktische Zwecke, eine so mühsame und widerliche Operation, dass es gewiss empfehlenswerth ist, statt derselben die Campherbildung vorzunehmen. Man darf nur dem Steinöl etwa $^1/_2$ Volum eines Gemenges von 1 Gewichtstheil gewöhnlichem Weingeist, 2 Th. Salpetersäure und 2 Th. Wasser zusetzen und öfter schütteln, so sieht man nach 2—8 Tagen an den Wandungen des Gefässes die Krystalle des Camphers erscheinen, selbst wenn das beigemischte Templin- oder Terpentinöl nur 2—3 p. C. betrug. Der Zusatz von Wasser darf nicht vergessen werden, weil er die Campherbildung wesentlich beschleunigt.

Auch das Bernsteinöl verhält sich in dieser Beziehung wie das Steinöl, und es dürfte überhaupt, bei gehöriger Vorsicht, diese Reaktion einer allgemeineren Anwendung fähig sein. In ätherischen Oelen, welche selbst nicht zur Campherbildung geneigt sind, gelingt es, auf diese Weise eine Beimischung von Terpentinöl (oder Templinöl) zu finden. Dagegen gelingt es nicht, in fetten Oelen in dieser Art Terpentinöl nachzuweisen. Man muss sich hier mit der Destillation und Prüfung des Destillates mit Iod helfen.

Es wurden schon oben (pag. 153 und 157) Ansichten über die Constitution des Tereben-Camphers geäussert. So wenig es bis jetzt klar ist, in welcher Weise hierbei die Elemente des Wassers in die Verbindung eingehen, so spricht doch Alles dafür, dass dies allerdings auf Kosten des Wassers geschieht. Es müsste also eine Zersetzung des Wassers erfolgen, hierauf Verbindung des austretenden Wasserstoffes mit dem Oele, und endlich — gleichzeitig — Oxydation des wasserstoffreicheren neuen Radikals durch den freigewordenen Sauerstoff, welcher sich natürlich nicht wieder mit Wasserstoff, sondern mit dem neuen Atomcomplexe verbände, z. B.

$$(C^{20} H^{16} + 6 H) + {}_{6}O.$$

Dass hierbei die Salpetersäure wirklich die Zersetzung des Wassers veranlasst und auch das Oel zur Aufnahme des Wasserstoffes disponirt, scheint mit Nothwendigkeit aus den Thatsachen hervorzugehen, so sonderbar es auch ist [1]. Denn eine Reduction der Salpetersäure selbst lässt sich nicht bemerken, und das übrig bleibende, nicht in Campher übergegangene Oel ist ein ganz anderes als das ursprüngliche. Dass die Salpetersäure das Oel sehr modificiren könne, wird begreiflich, wenn man sich erinnert, dass Deville [2] sehr tief eingreifende molekulare Umsetzungen nachgewiesen hat, welche das Terpentinöl durch blossen Contact mit gewöhnlicher Schwefelsäure erleidet. Vermischt man nämlich, unter Vermeidung jeder Erhitzung, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 20 Th. Oel, schüttelt und lässt es 24 Stunden stehen, so liefert der von dem pechartigen Absatze getrennte Theil des Gemisches bei

---

[1]) Die Campherbildung gelingt auch, wenn man Schwefelsäure statt Salpetersäure anwendet.

[2]) L'Institut 1844.

der Destillation Anfangs ein von dem Terpentinöl verschiedenes Oel, das aber damit isomer und von gleichem Siedepunkte und specifischem Gewichte und gleicher Dampfdichte ist, während das Rotationsvermögen und die Fähigkeit, Campher und Chlorhydrat zu bilden, ihm abgehen. Deville nennt dieses Oel Terebēn. Nach diesem geht ein weniger flüssiges Oel, bei 310° kochend, über, das Colophēn. Es zeichnet sich sehr durch einen merkwürdigen Dichroïsmus aus, welcher es bald farblos, bald blau erscheinen lässt.

Ich verfuhr mit dem Templinöl genau nach Deville's Angaben. Jeder Tropfen Schwefelsäure, der zugesetzt wird, scheidet schwarze Flocken ab. Temperaturerhöhung findet bei langsamem Zutröpfeln nicht statt, ist aber denn doch bei späterem starkem Durchschütteln nicht ganz zu vermeiden. Schweflige Säure entwickelt sich dabei nicht. Die von dem pechartigen Absatze getrennte Flüssigkeit ist braunroth und, entgegen Deville's Angabe, dünnflüssig. Beim Erwärmen entfärbt sie sich auffallender Weise und kömmt bei 165°—170° ins Sieden. Ungefähr die Hälfte kann unter 186° übergezogen werden. Von da an bis etwa 280° geht ein schwach gelblich gefärbtes Oel über. In höherer Temperatur geht Nichts mehr über, und bei 290—300° kömmt der Rückstand in heftiges explosives Aufwallen, so dass die Destillation eingestellt werden muss. Es bleibt alsdann in der Retorte ein zäher brauner, in Weingeist nicht löslicher Syrup zurück, der bei + 4°C ein spec. Gew. = 1,037 zeigt. Sein Geruch ist widerlich, ganz von dem des Templinöls verschieden, und er liefert auch keinen Campher. Ich nenne diesen Körper Metatemplēn, weil er dem von Berthelot [1])

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. XXXIX. Action de la chaleur sur l'essence de térébenthine.

bei der Darstellung des Isoterebenthens als Rückstand erhaltenen Metaterebenthen entspricht.

Die beiden Fraktionen, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstanden waren, wurden entwässert und rectificirt. Die erste, welche Deville's Tereben entsprechen würde, kochte bei 170—175° und unterscheidet sich nicht wesentlich vom Templinöl selbst. Sie liefert in kurzer Zeit den Campher. Auch die zweite Portion kann bis auf einen sehr geringen Rückstand zwischen 175° und 185° überdestillirt werden. Sie zeigt auch keinen Dichroïsmus, so dass sie jedenfalls nicht dem Deville'schen Colophen entspricht. Jedoch ist dies allerdings eine eigenthümliche Modification des Templinöls, mag man sie nun Tereben, Templen oder Colophen nennen. Sie liefert keinen Campher.

Die Schwefelsäure wirkt also weniger energisch auf das Templinöl als auf das Terpentinöl, was auch ganz dem übrigen Verhalten des ersteren entspricht, indem es sich nach dem Obigen überall als die beständigere Verbindung erweist.

Alle diese Thatsachen lassen in dem Templinöl ein merkwürdiges Glied der Terebengruppe erkennen, das deren einzelne Glieder näher verknüpft. Der Abstammung nach muss es als eine Varietät des Terpentinöles betrachtet werden, während es sich sonst in Bezug auf Geruch, Siedepunkt und Verhalten zu Salzsäure weit mehr dem Citronöl nähert. Doch sind die optischen Eigenschaften verschieden, und diese unterscheiden das Templinöl auch wieder ganz vom Isoterebenthen, mit dem es Geruch, Siedepunkt und specifisches Gewicht gemein hat. Mit dem der Abstammung nach verwandten Sabinaöl theilt es den gleichen Siedepunkt und die langsame Campherbildung,

während das Verhalten zu Salzsäure sie auch wieder unterscheidet.

Bei der letzten Hauptversammlung der medicinisch-chirurgischen Gesellschaft des Kantons Bern (Juni 1855) berichtete Herr Dr. C. von Erlach über ein „*Oleum seminis Abietis pectinatæ expressum*", welches er auf Veranlassung des Herrn Apotheker Küpfer mit gutem Erfolge statt Copaivabalsam angewandt hatte. Herr Küpfer hatte die Gefälligkeit, mir eine Probe dieser Substanz zuzustellen und mir zugleich mitzutheilen, dass er dieselbe durch Pressen aus Samen von Weisstannen habe darstellen lassen. Es ist dies also ein Balsam, nämlich ein Gemenge von Templinöl und Harz mit Oxydationsprodukten derselben und sonstigen, nicht näher gekannten Bestandtheilen der Tannensamen. Der starke Geruch dieses Templinbalsams ist genau der der frischen Nadeln und Samen der Weisstanne, verschieden von dem des Templinöles und weniger angenehm, wenn auch daran erinnernd. Die dunkel olivengrüne Farbe des Balsams lässt ihn im reflektirten Lichte ganz schwarz und undurchsichtig erscheinen. Die Consistenz ist die eines dünnen Copaivabalsams; auf Papier gibt er einen bleibenden Flecken. Die Gegenwart von Harzen ergibt sich auch aus der geringen Löslichkeit des Balsams in absolutem Alkohol (in Aether ist er leicht löslich) und der stark sauren Reaktion. Die Harzsäure scheint nach ihrem Verhalten zu Kupfersalzen ebenfalls nicht Sylvinsäure zu sein. Das specifische Gewicht des Templinbalsams fand ich bei 19°C = 0,937 (Wasser von 19°C = 1,000). Versucht man, ihn der Destillation zu unterwerfen, so gehen erst bei 200° einige Tropfen von höchst empyreumatischem Geruche über, und zugleich stellt sich ein so stürmisches Aufwallen ein, dass nicht daran zu denken ist, auf diese Weise das ätherische Oel

(Templinöl) zu gewinnen. — Es wird demnach der Mühe werth sein, eine genauere Untersuchung dieses Küpfer'schen Oeles vorzunehmen.

Die Elementaranalyse des mir von Hrn. Dr. Flückiger mitgetheilten rectificirten und entwässerten Templinöls geschah durch Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas zugleich mit Anwendung von Kupferoxyd nach der Methode, die ich vor einigen Jahren in den Denkschriften der schweizerischen Gesellschaft für Naturwissenschaft (Bd. XII. 1852) beschrieben habe.

Da die Erfahrung hiebei auf einige nicht ganz unwesentliche Verbesserungen der Methode leitete, so benutze ich diese Gelegenheit, dieselben hier mitzutheilen. Es betreffen diese Abänderungen den hier vorliegenden Fall der Analyse flüchtiger und zugleich sehr kohlenstoffreicher Substanzen. Es ist klar, dass bei diesen mit besonderer Sorgfalt die Verbrennung so regulirt werden muss, dass immer ein hinlänglicher Ueberschuss von Sauerstoff in dem Raume, wo die eigentliche Verbrennung geschieht, nämlich in dem Theile der Verbrennungsröhre a c. fig. 2 [1], der das glühende Kupferoxyd (mit zerschnittenem Amianth gemengt) enthält, vorhanden sei, und dass durch eben diese Regulirung allfällige Detonationen des Gemenges von Oeldampf und Sauerstoffgas, welche unter gewissen Umständen eintreten können, vermieden werden.

Beides wird sehr sicher auf folgende Art erreicht.

In c bringe man noch etwa $1^1/_2$ Zoll lang dasselbe Gemenge von Kupferoxyd und Amianth an, so dass die-

---

[1]) Ich beziehe mich hier auf die jenem Aufsatze beigegebene Abbildung des Apparates.

ser Theil nicht von der Lampe zum Glühen gebracht wird und somit den eigentlichen Verbrennungsraum von dem mit dem Oel befeuchteten Quarz trennt. Diesen letztern fülle man so ein, dass er etwa $^9/_{10}$ der Weite der Röhre ausfüllt und nur etwa $^1/_{10}$ derselben leer bleibt, welches hinreicht, dem Oeldampf und dem Sauerstoffgas Durchgang zu gestatten. Der Quarz nimmt ungefähr 3 Zoll der Länge der Röhre ein, so dass er in seiner ganzen Länge in dem Wassergefässe fig. 8 liegt und am andern Ende durch einen leichten Pfropf von Amianth festgehalten wird.

Ist Alles eingefüllt und das Kupferoxyd, ohne den Gasstrom anzulassen, zum Glühen gebracht, so öffne man den Hahnen g fig. 2 vorsichtig, so dass etwa alle 2 Sekunden eine Gasblase durch das am Ende der Absorptionsröhren befindliche Kalkwasser dringt. Nach etwa 5 Minuten fängt man an, das Wassergefäss fig. 8 zu erhitzen, welche Erhitzung gegen das Ende der Operation bis zum Sieden gesteigert werden kann. Um hiebei das richtige Mass zu treffen, beobachte man fortwährend den Raum c, welcher das zwischen dem Verbrennungsraum und dem Quarz liegende Kupferoxyd enthält. Sowie eine kleine Stelle desselben ein Erglühen zeigt, mässige man die Erhitzung des Wassergefässes durch momentane Entfernung der Lampe, ohne jedoch den Gasstrom zu vermindern, so weit, dass nur eine ganz kleine Stelle von c im schwachen Glühen bleibt. Dieses ist nun der richtige Punkt, den man durch Erhitzung oder Abkühlung des Wassergefässes innezuhalten suchen muss. Der Gasstrom muss dabei so regulirt werden, dass während der ganzen Dauer der Verbrennung ungefähr alle Sekunden eine Blase durch das Kalkwasser aufsteigt.

Bei genauer Befolgung dieses Verfahrens wird man sehr befriedigende Resultate erhalten. Die Schwefelsäure

in der Röhre a fig. 2 bleibt vollkommen unverändert und das Kalkwasser ungetrübt. Auch zeigte eine zur Controlle angesetzte zweite Kalkröhre, der zur Bestimmung der Kohlensäure gebrauchten ähnlich, eine Gewichtszunahme von höchstens 2 Milligrammen.

Noch bemerke ich, dass ich für den vorliegenden Fall den Verschluss mit Quecksilber, wie ich ihn in dem angeführten Aufsatz beschrieben habe, und der sich für nicht flüchtige Substanzen vollkommen eignet, nicht für räthlich halte und desshalb durch gewöhnliche Korke ersetzt habe. Es versteht sich von selbst, dass man in diesem Falle sämmtlichen Röhren die horizontale Lage gibt, mit Ausnahme der knieförmigen Biegung in a fig. 2.

Die Analyse des mit Chlorcalcium entwässerten Templinöls gab, auf diese Weise ausgeführt, folgende Resultate:

I. 0,344 Templinöl gab

0,380 Wasser	= 0,0422 H	= 12,273	p. c.
1,120 Kohlensäure	= 0,3054 C	= 88,792	„
		100,966	p. c.

II. 0,362 Templinöl gab

0,367 Wasser	= 0,0407 H	= 11,243	p. c.
1,178 Kohlensäure	= 0,3212 C	= 88,729	„
		99,972	p. c.

III. 0,351 Templinöl gab

0,866 Wasser	= 0,0406 H	= 11,584	p. c.
1,143 Kohlensäure	= 0,3117 C	= 88,803	„
		100,387	p. c.

Bern, im Julius 1854.

C. Brunner.