

Um mich mit diesem Phänomen genauer bekannt zu machen, unternahm ich die Darstellung des Chloralhydrats und zwar an einem den directen Sonnenstrahlen ausgesetzten Orte; die Gaseinleitung war sehr schwach und der ganze Prozess lief ohne Auftreten der genannten Erscheinungen ab. — Ein abermaliger Versuch, den ich in einem vom Lichte total abgeschlossenen Raume ausführte und bei welchem ich Chlorgas in bedeutend grösserem Masse entwickelte, zog eine starke Licht- und Detonation-Erzeugung nach sich. Diese That- sachen deuteten mir natürlich eine andere Quelle jenes Pro- zesses, als die des Lichtes an, und die Erfahrung, dass sich Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Chlor entzündet, genügte, um mich zu folgendem Schluss zu führen:

Bei höherer Temperatur zersetzt sich der durch Ein- wirkung des Chlors auf Alkohol gebildete Kohlenwasserstoff, aus welcher Zersetzung Chlorwasserstoff und Kohle hervor- geht und diese rapide chemische Zersetzung, respective Ver- bindung, bewirkt eine bis zur Entzündungstemperatur gesteigerte Hitze.

Zur Prüfung des Bittermandelöles und des Nelken- öles;

von F. A. Flückiger.

I. Das Bittermandelöl.

Das Nitrobenzin oder Mirban-Oel ist seit dem Auf- schwunge der Anilinfarben-Industrie eine Jedermann leicht zugängliche Substanz geworden, welche ohne Bedenken das ungefähr zwanzigmal theurere Bittermandelöl ersetzen kann, wo es nur auf den Geruch und auf äusserliche Anwendung abgesehen ist. Selbst bei Gelegenheit des innerlichen Ge- brauches, z. B. zum Zweck der Aromatisirung von Brannt- weinen, dürfte im Grunde gegen das Nitrobenzin nicht mehr einzuwenden sein, als gegen das rohe blausäurehaltige Bitter- mandelöl; nach den bis jetzt vorliegenden toxikologischen Erfah-

rungen wenigstens stellt sich das Nitrobenzin zwar allerdings als narkotisches Gift heraus, dessen Gefährlichkeit jedoch im Ganzen schwerlich bedeutender genannt werden kann, als die des Bittermandelöls. *) Da ferner das letztere wohl kaum jemals anders als in Form von Bittermandelwasser zur medicinischen Anwendung gelangt, so bietet die Unterscheidung der beiden Flüssigkeiten mehr ein praktisch kaufmännisches oder allgemein wissenschaftliches als ein pharmaceutisches Interesse. Immerhin taucht das Problem von Zeit zu Zeit auch in der pharmaceutischen Literatur auf, so dass es wohl gerechtfertigt sein dürfte, die nachstehenden bezüglichlichen Erfahrungen hier mitzuthellen.

Die Unterscheidung von Bittermandelöl und von Nitrobenzin bietet keine Schwierigkeit, wenn beide rein vorliegen. Das specifische Gewicht des ersteren beträgt ungefähr 1,04 bis 1,044, **) dasjenige des Nitrobenzols 1,18 bis 1,209, so dass Wagner schon hierauf auch eine Methode zur quantitativen Schätzung des letzteren im Bittermandelöl gegründet hat. Benutzt man noch die Löslichkeit des Benzaldehyds in wässriger Auflösung von Natriumbisulfit, so lässt sich, vom Cyanwasserstoff abgesehen, eine annähernd genaue Trennung des Bittermandelöles vom Nitrobenzin erreichen. ***) Jedoch wird wohl seltener quantitative Bestimmung gefordert werden, sondern vielmehr nur eben der wirkliche Nachweis des Nitrobenzins, welcher dem Wagner'schen Verfahren noch durch charakteristische Reactionen beigegeben oder vorausgeschickt werden muss. Dergleichen das Nitrobenzin bezeichnende Reactionen sind z. B. von Maisch †) und von Dragendorff ††) in Anregung gebracht worden. Ersterer stützt

*) Vergl. Husemann, Supplementband zum Handbuch der Toxikologie. 1867. 118.

**) oder höchstens 1,075. Gmelin's Handbuch d. Ch. VI. 15.

***) Wagner in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie V (1866) 286.

†) Proceedings of the American Pharm. Associat. 1858. 61. — Fresenius' Zeitschr. I (1862) 377.

††) Fresenius III (1864) 479.

sich darauf, dass Nitrobenzin durch weingeistiges Kali in braunes Harz,*) das Bittermandelöl aber in benzoësaures Kali übergeführt wird. Dragendorff hat gezeigt, dass sich beide Substanzen zu Natrium verschieden verhalten; Nitrobenzin färbt sich damit dunkel, Bittermandelöl liefert weisse Flocken. Wagner erklärte diese beiden Methoden für ungenügend, was ich vollkommen bestätigt finde. Die einzige Reaction, welche hier in Betracht kommen kann, ist offenbar die Ueberführung des Nitrobenzins in Anilin und dessen gefärbte Derivate. Schon bei dem oben angedeuteten von Maisch benutzten Verfahren entsteht, wie Zinin gezeigt hat, etwas Anilin, reichlicher aber bei der Behandlung des Nitrobenzins mit nasgirendem Wasserstoff, welcher entweder nach A. W. Hofmann durch Zink und Salzsäure oder nach Béchamp durch Essigsäure und Eisen geliefert wird. Letztere Methode namentlich dient wie bekannt zur fabrikmässigen Gewinnung von Anilin und analogen Stoffen.

So lässt sich Nitrobenzin in der That mit Leichtigkeit erkennen; man darf es nur mit Weingeist verdünnen und mit Zink und Salzsäure zusammenstellen, nach dem Aufhören der Gasentwicklung mit Kali übersättigen, das Anilin in Aether überführen und durch seine Farbenreactionen zur Anschauung bringen.**) Es liegt auf der Hand, dass sich dieses Verfahren zur Auffindung des Nitrobenzins im Bittermandelöl so gut wie in andern Flüssigkeiten eignet. Obwohl diese Methode in der That Eingang gefunden hat, vermisste ich Angaben über ihre Empfindlichkeit, was mich zunächst zu den nachstehenden Versuchen veranlasst hat, welche überdies eine Vereinfachung der Prüfung ergeben haben. Es ist nemlich nicht nothwendig, Weingeist zuzusetzen und das Anilin abzuscheiden, sofern es nicht auf die äusserste Genauigkeit abgesehen ist. Ich übergiesse ganz einfach granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure (1,11), füge das zu prüfende Oel

*) Das unreine Azoxydifune von Zinin.

**) Vergl. Dugend, in Wittstein's Vierteljahresschrift XIV. (1865) 180 und Dragendorff, Gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften. 1868. 194.

bei, schüttele häufig und giesse nach ungefähr 2 Stunden den wässerigen Theil der Flüssigkeit auf ein durchnässtes Filtrum. Die ablaufende Flüssigkeit ist farblos, wenn man Erhitzung vermieden hatte, welche übrigens nicht leicht eintritt, weil die Gasentwicklung durch Zugiessen des Bittermandelöles ganz auffallend vermindert wird. Das im Filtrat enthaltene Anilinsalz lässt sich ohne weitere Reinigung unmittelbar in ange deuteter Weise in gefärbte Verbindungen überführen, wozu sich eine Menge von Oxydationsmitteln eignen, am besten chloresaurer Kali, chromsaurer Kali oder Eisenchlorid. Fügt man einer kleinen Menge des Filtrates einige Körnchen des Chlorates bei, so tritt eine violette oder, bei geringeren Mengen von Anilin, rothe Färbung ein. Das Chromat ruft eine blaue Farbe hervor, welche bald in roth, braun und schliesslich in dunkelgrün oder beinahe schwarz übergeht; Eisenchlorid giebt eine rothe Färbung. Die Wirkung des chromsauren Kalis ist von sehr grosser Empfindlichkeit; diejenige des Chlorates aber ihrer grösseren Reinheit wegen mehr zu empfehlen. Reagirt das letztere Salz nicht sofort, so muss durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure nachgeholfen und ein Stündchen gewartet werden. Auch Chlorwasser, Baryumhyperoxyd, übermangansaurer Kali lassen sich anwenden, aber die 3 vorangestellten Reagentien sind zuverlässiger, namentlich ruft Kaliumchlorat noch bei grosser Verdünnung eine schöne und rein rosenrothe Färbung hervor.

Diese höchst einfache Methode erlaubt, ein Procent Nitrobenzin in Bittermandelöl mit Sicherheit aufzufinden, obwohl Kaliumchlorat erst nach einiger Zeit wirkt. Je langsamer dieses aber geschieht, desto reinere Rosenfarbe nimmt die Flüssigkeit an; das Chromat hingegen zeigt augenblicklich das Vorhandensein von Anilinsalz an. Man erhält diese Reactionen, wenn auch nur 1 bis 2 Grm. eines mit 1 Proc. Nitrobenzin versetzten Bittermandelöles 1 bis 2 Stunden mit 10 Gr. gekörntem Zink und 10 Gr. verdünnter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln zusammengebracht werden. Sehr intensive Färbungen treten auf den ersten Schlag ein, sobald das Nitrobenzin auf 5 Proc. ansteigt. Man kann auf diese

Art das Nitrobenzin auch in gerichtlichen Fällen rasch nachweisen, sofern man in geeigneter Weise ohne Verlust an Anilin eine Concentration der Flüssigkeit durchführt.

Dieser Zweck lässt sich erreichen einerseits durch vorsichtiges Eindampfen eines sauer gehaltenen Auszuges, der mit Zink und Schwefelsäure behandelten Flüssigkeit, anderseits dadurch, dass das Anilin vermittelst Kali abgeschieden und mit Aether aufgenommen wird. Eine derartige Vervollständigung der von mir vorgeschlagenen Methode gestattet auch in Bittermandelöl noch weniger als 1 Proc. Nitrobenzin aufzufinden; für die Praxis ist eine solche Schärfe aber kaum jemals erforderlich.

Ersetzt man Zink und Schwefelsäure durch gepulvertes Eisen und Essigsäure, so ist die Einwirkung auf das Nitrobenzin weit heftiger und im Filtrat das Eisenoxydulsalz etwas störend, wenn man es nicht beseitigen will, wodurch das Verfahren seine Einfachheit einbüsst.

So gute Resultate nun auch die vorstehende Untersuchungsmethode liefert, so lässt sie sich doch noch wesentlich vereinfachen. Es ist nemlich durchaus nicht nöthig, Schwefelsäure, d. h. Wasserstoff, zu Hülfe zu nehmen, um das Nitrobenzin in Anilin überzuführen. Bringt man Bittermandelöl, welches Nitrobenzin enthält, mit reducirtem Eisen oder mit Zinkstaub in ein Glas, verschliesst mit einem festgebundenen Korkstöpsel und erhält das breiförmige Gemenge einige Stunden (oder Tage) bei der Temperatur des kochenden Wassers, so erfolgt die Bildung des Anilins sicher. Sie wird noch befördert, wenn man etwas Weingeist zugiebt. Nachher wird jedenfalls mit ein wenig Weingeist verdünnt und filtrirt. Man hat nun in Lösung das ätherische Oel und das Anilin, welche man durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure trennt, indem man den Weingeist verdampft und dadurch eine concentrirtere Lösung des Anilinsulfates gewinnt. Die letztere wird durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filtrum gegossen und ist nun ohne weiteres zu den schon beschriebenen Reactionen tauglich, welche aber hier noch reiner ausfallen. Man kann die Anwesenheit des Anilins z. B.

auch in der Weise sehr elegant vorführen, dass man mit der schwefelsauren vom ausgeschiedenen Oele filtrirten Lösung des Anilins einen Streifen Löschpapier trinkt und an der Luft etwas trocknet, was der überschüssigen Schwefelsäure wegen nicht vollständig geschieht. Bestreut man dieses Blatt Papier nun mit einigen Stäubchen von chlorsaurem Kali, so umgiebt sich jedes mit einer tief dunkelblauen Zone, welche durch Violett in Roth und Grün übergeht. Für gerichtliche Zwecke würde sich dieses Verfahren trefflich eignen.

Kaum habe ich nöthig zu erwähnen, dass reines Bittermandelöl in gleicher Weise behandelt, keine farbigen Reactionen giebt. Erhält man auch bei zu lange anhaltender Einwirkung des metallischen Eisens oder Zinks auf das Oel ein etwas bräunlich gefärbtes schwefelsaures Filtrat, so vermag doch Kaliumchlorat demselben keine blaue, rothe oder grüne Färbung zu ertheilen, wenn Nitrobenzin nicht zugegen war.

Ich habe gehofft, die Umwandlung des Nitrobenzins in Anilin noch besser vermittelt Magnesium erreichen zu können, mich aber in dieser Erwartung getäuscht gefunden. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen wirkt entschieden besser, aber Bohrspähne oder Draht von letzterem genügen durchaus nicht.

Schliesslich möge noch mit Bezug auf Weingeist, welcher dem Bittermandelöl beigemengt sein könnte, bemerkt werden, dass ein wohl berechneter gleichzeitiger Zusatz von Alkohol und von Nitrobenzin das specifische Gewicht der Waare unverändert lassen würde. Aber schon 5 bis 10 Proc. Weingeist werden durch rauchende Salpetersäure verrathen. Gleiche Volumina der letztern und des weingeistfreien Bittermandelöles mischen sich ruhig, während Alkohol eine stürmische Zersetzung durch die Salpetersäure erleidet.

II. Zur Prüfung des Nelkenöles.

Das Nelkenöl ist durch seinen Hauptbestandtheil, das Eugenol (die Nelkensäure), so wohl charakterisirt und zugleich so billig, dass es vermuthlich nicht häufig gefälscht wird. Wird das Eugenol an Basen gebunden, so würden sich die

meisten ätherischen Oele, welche etwa zugesetzt sein könnten, durch den Geruch erkennen lassen, welchen sie dem übrig gebliebenen Antheile des Nelkenöles ertheilen. Fette Oele würden sich durch Verringerung des specifischen Gewichtes verrathen und — mit Ausnahme des Ricinusöles — durch ihre geringe Löslichkeit in Weingeist, mit welchem reines Nelkenöl sich in allen Verhältnissen mischt.

Fasst man das chemische Verhalten des Eugenols in's Auge, so muss man gestehen, dass kein Körper sich so sehr zur Verfälschung des Nelkenöles eignet, wie das jetzt so allgemein verbreitete Phenol (die Carbonsäure). Ich glaube nicht, dass ein Gemenge von Nelkenöl und Phenol zu ungefähr gleichen Theilen sich sofort mit Sicherheit am Geruche erkennen lässt, wenigstens mache ich mich dazu nicht anheischig, so dass ich die Möglichkeit derartiger Fälschungen nicht bezweifeln kann.

Ich habe mir deshalb die Frage gestellt, wie ein Zusatz von Phenol im Nelkenöl auf chemischem Wege zu ermitteln wäre. Nach mancherlei unbefriedigenden Versuchen bin ich bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, das sich auf die grössere Löslichkeit des Phenols in Wasser gründet. Man schüttelt ungefähr 2 bis 10 Grm. des zu prüfenden Oeles mit der 50- bis 100fachen Menge heissen Wassers anhaltend durch, giesst letzteres nach dem Erkalten klar ab oder concentrirt es noch, wenn es auf die grösste Schärfe abgesehen ist, durch langsames Verdunsten in gelinder Wärme. Zu einigen Cubikcentimetern der wässerigen Flüssigkeit giebt man einen Tropfen Ammoniak und streut nun eine kleine Prise guten Chlorkalks darauf. Enthält das Nelkenöl auch nur einige Procente Phenol, so nimmt die Flüssigkeit nach öfterem Schütteln eine grüne, zuletzt in blau übergehende Farbe an, welche sich tagelang hält. Reines Nelkenöl zeigt dieses Verhalten nicht.

Phenol in 100 Theilen Wasser gelöst, nimmt bekanntlich mit Eisenchlorid eine schön violette Farbe an. Ist aber Nelkenöl zugegen, so tritt diese Reaction nicht ein, oder doch nicht in genügender Reinheit.
