

Notwendig, oder doch sehr wünschenswert ist es, eine Probe echten, tadellos destillierten Öles zum Vergleich zu haben. Man bringt je einige Tropfen des echten und des zu prüfenden Öls auf Streifen von Filtrierpapier und vergleicht sie, indem man abwechselnd an beiden riecht. Diese Riechprobe wiederholt man, nachdem der größte Teil des Öls sich verflüchtigt hat, und kann auf diese Weise sowohl leichtflüchtige wie schwerflüchtige fremde Zusätze erkennen.

Leider vermögen wir unserer Geruchs- und Geschmacksempfindung durch die Sprache nur einen sehr unvollkommenen Ausdruck zu verleihen; außerdem sind Geruchs- und Geschmackvermögen rein subjektive und dazu bei den einzelnen Individuen noch verschieden ausgebildete Fähigkeiten. Die mit dem Geruchs- und Geschmackssinn gemachten Wahrnehmungen lassen sich nicht wie andere Beobachtungen durch Ziffern ausdrücken oder vergleichen. Es kann daher eine Verfälschung durch den Geruch zwar subjektiv erkannt, aber nicht objektiv bewiesen werden. Eine gute Nase ist bei der Prüfung trotzdem von großem Werte, da sie oft die Untersuchung in kürzester Zeit auf den richtigen Weg leitet.

Schlecht destillierte (mit Brenz- oder Blasengeruch behaftete) oder nachlässig aufbewahrte, sonst aber unverfälschte Öle sind meistens ausschließlich durch den Geruch, seltener durch die anderen Untersuchungsweisen als solche zu erkennen.

### Die Feststellung der physikalischen Eigenschaften.

**Spezifisches Gewicht.** Wegen seiner leichten Bestimmbarkeit ist das spezifische Gewicht die bei den ätherischen Ölen am häufigsten ermittelte und deshalb am besten gekannte Eigen-

Odorimetrie von prozentischen Lösungen und von Systemen im heterogenen Gleichgewicht (Untersuchungen aus dem physiologischen Laboratorium 5. Reihe IV, II, 387; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 109), Über die Proportionen der Geruchskompensation (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, Physiolog. Abtlg. 1907, 59; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 178), Die vektorielle Darstellung eines Systems von Geruchskompensationen (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, 1908, 51; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 166). Vgl. auch E. Erdmann, Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 103) und J. van der Hoeven Leonhard, Riechschärfen und Farbsinnabweichungen (Die Umschau 12 (1908), 367; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 166.)

schaft. Selbst bei den selteneren und wenig untersuchten Ölen finden sich meist Angaben über ihre Dichte. Da ferner von den gebräuchlicheren Ölen die zulässigen Maximal- und Minimalzahlen feststehen, so gehört die Bestimmung des spezifischen Gewichts zu den wichtigsten und dabei bequemsten Untersuchungen. Das spezifische Gewicht eines Öles ist innerhalb gewisser Grenzen veränderlich und abhängig, außer von dem Alter, von der Destillationsart, sowie der Herkunft und dem Reifezustande des verarbeiteten Pflanzenmaterials. Die Größe der Schwankungen ist bei den einzelnen Ölen so verschieden, daß sich darüber keine allgemeinen Regeln aufstellen lassen. Beim normalen Bergamottöl liegt z. B. das spezifische Gewicht zwischen 0,881 und 0,886. Die Differenz zwischen der größten und der geringsten Dichte beträgt also hier nur fünf Stellen in der dritten Dezimale. In der Regel liegen aber die Grenzzahlen bedeutend weiter auseinander.

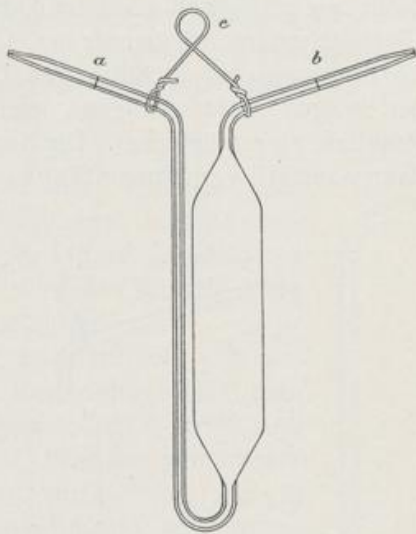


Fig. 66.

Die meisten Öle sind leichter, einige jedoch auch schwerer als Wasser, besonders solche, die größere Mengen sauerstoffhaltiger Bestandteile der aromatischen Reihe enthalten (z. B. Wintergrünöl, Nelkenöl, Sassafrasöl). Das niedrigste spezifische Gewicht von allen ätherischen Ölen hat das Öl von *Pinus Sabiana* mit 0,6962, das höchste Wintergrünöl mit 1,188.

Die Bestimmung geschieht zweckmäßig mit einer Senkwage nach Mohr oder Westphal<sup>1)</sup>, da die mit diesem Instrument erzielte Genauigkeit bei richtiger Handhabung hinreichend ist. Die damit erhaltenen Werte sind bis auf die dritte Dezimale zuverlässig. Bei genaueren Untersuchungen, oder wenn nur kleine Mengen eines Öls zur Verfügung stehen, bedient man sich mit

<sup>1)</sup> Besonders zu empfehlen ist die zweiachsige Senkwage mit stählernen Angriffspunkten von F. Sartorius in Göttingen.

Vorteil der Pyknometer, von denen besonders die von Sprengel (Fig. 66) oder die von Ostwald (Fig. 67) angegebene Form empfohlen werden kann. Aus praktischen Gründen ist es ratsam, die kapillaren Rohre beiderseits mit Marken (a und b) zu versehen und etwas aufwärts zu biegen, wie aus den Abbildungen ersichtlich ist. Zum Aufhängen an die Wage dient der Platindraht c. Zum Verschließen der Kapillaren kann man aufgeschliffene Glashütchen (d, e) benutzen. Die Pyknometer verdienen den Vorzug auch bei dickflüssigen Ölen, in denen die Senkkörper der Wagen nicht genügend leicht beweglich sind, um genaue Resultate zu ermöglichen. Die Kapillaren der Pyknometer müssen dann natürlich verhältnismäßig weit sein, da sonst das Füllen und

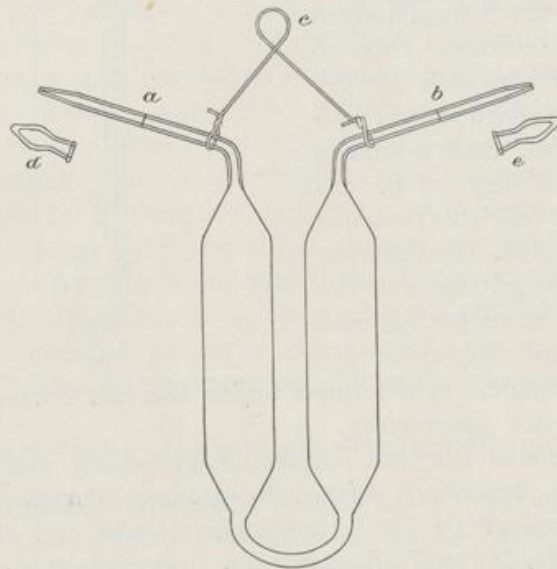


Fig. 67.

Entleeren mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts muß man, außer dem Gewicht des vollkommen trocknen, leeren Pyknometers, seinen „Wasserwert“ kennen. Hierzu bringt man das mit destilliertem Wasser gefüllte Pyknometer in ein Wasserbad von bestimmter Temperatur (gewöhnlich  $+15^{\circ}\text{C}$ ), läßt es darin etwa eine Viertelstunde bis es die Temperatur des Wasserbades vollständig angenommen hat, stellt in der Zwischenzeit durch Hinzufügen oder Herausnehmen von Wasser auf beide Marken ein und ermittelt sodann das genaue

Gewicht. Diese beiden Werte, die hier  $P_1$  (Gewicht des Pyknometers) und  $P_2$  (Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers) genannt sein mögen, werden ein für allemal für das betreffende Pyknometer festgestellt;  $P_2 - P_1$  ist der Wasserwert  $W$  des Pyknometers. Will man nun das spezifische Gewicht eines Öles ermitteln, so hat man nur nötig, das mit diesem gefüllte Pyknometer zu wägen. Das Temperieren und Einstellen geschieht in derselben Weise wie soeben beschrieben. Hat das mit Öl gefüllte Pyknometer ein Gewicht von  $P_3$ , so ist das spezifische Gewicht des Öles

$$s = \frac{P_3 - P_1}{W}.$$

Zum bequemen Einsaugen und Ausblasen des Öles dient ein auf eine der Kapillaren passend aufgeschliffenes Röhrchen von der in Fig. 68 abgebildeten Form. Bei dickflüssigen Ölen wird das Einfüllen und Entleeren durch Erwärmen erleichtert.

Das spezifische Gewicht ist natürlich von der Temperatur abhängig. Für die Bestimmung wählt man aus Zweckmäßigkeitsgründen gewöhnlich  $+15^\circ \text{C.}$  und bezieht die Werte auch auf Wasser von dieser Temperatur<sup>1)</sup>. Nach diesem Prinzip sind die in Deutschland gebräuchlichen Instrumente geeicht, so beispielsweise die Wagen von Mohr und Westphal. Nur bei den Ölen, die bei  $+15^\circ$  zu dickflüssig oder ganz oder teilweise erstarrt sind, bestimmt man die Dichte bei einem entsprechend höheren Wärmegrade, Fig. 68.



bezieht sie aber trotzdem auf Wasser von  $15^\circ$ , so daß die erwähnten Instrumente ohne weiteres auch zur Ermittlung des spezifischen Gewichts bei anderen Temperaturen benutzt werden können.

Wie Versuche<sup>2)</sup> ergeben haben, ändert sich das spezifische Gewicht der ätherischen Öle bei Zugrundelegung von Wasser von  $15^\circ$  um 0,0007 bis 0,0008 pro Grad Celsius, also im Durchschnitt um 0,00075. Unter Zuhilfenahme dieses Faktors kann man das spezifische Gewicht leicht auf jede gewünschte Temperatur

<sup>1)</sup> In diesem Buche gelten, wenn nichts anderes bemerkt ist, die Angaben des spezifischen Gewichts für eine Temperatur von  $+15^\circ \text{C.}$ , bezogen auf Wasser von  $15^\circ$ .

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 86.

umrechnen. War die Beobachtungstemperatur höher, so sind pro Temperaturgrad 0,00075 zu dem gefundenen spezifischen Gewicht hinzuzuzählen, war sie niedriger, so ist der entsprechende Wert in Abzug zu bringen.

In ähnlicher Weise kann man sich helfen, wenn die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten spezifischen Gewichte nicht auf Wasser von 15°, sondern auf Wasser der gleichen Temperatur bezogen sind wie das Öl. In diesem Falle beträgt der durchschnittliche Unterschied nach den Feststellungen von Schreiner und Downer<sup>1)</sup> zwischen 15 und 25° 0,00064 pro Temperaturgrad.

Selbstverständlich können die durch Umrechnung erhaltenen Werte nur auf annähernde Richtigkeit Anspruch machen; für genaue Bestimmungen ist es unerlässlich, das spezifische Gewicht bei der betreffenden Temperatur zu nehmen.

**Optisches Drehungsvermögen.** Das optische Drehungsvermögen ist eine so charakteristische Eigenschaft der meisten ätherischen Öle, daß seine Bestimmung bei der Prüfung niemals unterlassen werden sollte. Besonders geeignet hierzu ist der Halbschatten-Polarisationsapparat nach Lippich<sup>2)</sup>, mit zweiteiligem Polarisator. Die beste Kreisteilung für den vorliegenden Zweck ist die in Grade und Minuten und zwar derart, daß die Teilung vom Nullpunkt beiderseits bis 180° geht. Läßt die dunkle Farbe eines Öls die Beobachtung im 100 mm langen Rohre, welches man gewöhnlich benutzt, nicht zu, so verwendet man ein solches von 50 oder von 20 mm Länge und rechnet die so erhaltenen Werte durch Multiplikation mit 2 oder mit 5 auf 100 mm Rohrlänge um. Inaktive Substanzen prüft man, wenn es ihre Farbe zuläßt, in Rohren von 200 mm Länge, um auch kleine Ablenkungen noch scharf erkennen zu können. Wenn keine besondere Temperaturangabe gemacht ist, so ist Zimmertemperatur gemeint. Im allgemeinen ist es nämlich nicht nötig, wenn auch wünschenswert, die Ablesung bei einer bestimmten

<sup>1)</sup> Pharm. Archives 4 (1901), 165. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 73.

<sup>2)</sup> In bezug auf die Handhabung des Polarisationsapparates muß auf das bekannte Werk von H. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“, II. Aufl., Braunschweig 1898, verwiesen werden.

Temperatur vorzunehmen, da die natürlichen Schwankungen im Drehungsvermögen eines Öles meist beträchtlich größer sind als die Unterschiede, die durch Temperaturschwankungen innerhalb weniger Grade hervorgerufen werden. Ausnahmen hiervon machen Citronen- und Pomeranzenöl, bei denen schon geringe Temperaturänderungen die Drehung verhältnismäßig stark beeinflussen. Es ist, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, notwendig, bei diesen beiden Ölen den Drehungswinkel bei  $+20^{\circ}$  zu bestimmen oder auf diese Temperatur umzurechnen. Näheres hierüber findet sich bei der Beschreibung dieser Öle im speziellen Teile.

Im folgenden ist mit  $\alpha_D$  der im 100 mm langen Rohre bei Natriumlicht direkt abgelesene Drehungswinkel, mit  $[\alpha]_D$  das nach der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

berechnete spezifische Drehungsvermögen bezeichnet, wobei  $l$  die Rohrlänge in Dezimetern und  $d$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ausdrückt.

Feste Substanzen sind zur Bestimmung der Drehung in einer inaktiven Flüssigkeit zu lösen. Die Berechnung kann auf verschiedene Weise erfolgen, je nachdem man auf die Konzentration  $c$  (d. h. die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung) oder den Prozentgehalt  $p$  (d. h. die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 g Lösung) Bezug nimmt; im letzteren Falle muß man auch das spezifische Gewicht der Lösung ( $d$ ) kennen. Dreht die Lösung  $\alpha$  Grad, so ist die spezifische Drehung des betreffenden Körpers:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}$$

Die aus Lösungen abgeleitete spezifische Drehung ist bei den meisten Substanzen nicht ganz konstant, sondern ändert sich mit der Natur des Lösungsmittels, der Konzentration und der Temperatur<sup>1)</sup>. Es ist daher notwendig, mit der spezifischen Drehung hierüber Näheres anzugeben, also beispielsweise zu schreiben:  $[\alpha]_{D 20^{\circ}} + 10^{\circ}$  in 43,5-prozentiger alkoholischer Lösung.

<sup>1)</sup> Über den Einfluß der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen vgl. Landolt, Liebigs Annalen 189 (1877), 311; Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chem. 9 (1892), 701.

**Brechungsvermögen.** Zur Prüfung der ätherischen Öle ist verschiedentlich die Bestimmung des Brechungsindex  $n_D$  empfohlen worden. Bekanntlich bestehen zwischen chemischer Konstitution und Brechungsvermögen gewisse Beziehungen, und aus der Größe des Brechungsindex lassen sich in vielen Fällen Schlüsse auf die Anzahl und die Lagerung der doppelten Bindungen ziehen. Um brauchbare Resultate zu erhalten, sind aber chemisch einheitliche und besonders sorgfältig gereinigte Körper notwendig. Da die Brechungskoeffizienten der Bestandteile der ätherischen Öle im großen und ganzen nur wenig voneinander verschieden sind, so sind sie bei den Ölen zum Nachweis von Verfälschungen lange nicht so gut geeignet wie andere Konstanten. So beeinflußt beispielsweise ein Zusatz von Terpentinöl das Brechungsvermögen des Citronenöls nur sehr wenig, verändert aber das Drehungsvermögen ganz bedeutend<sup>1)</sup>.

Trotzdem wird der Brechungsindex in vereinzelt Fällen eine wertvolle Ergänzung der übrigen Konstanten bilden können, sodaß seine Bestimmung nicht grundsätzlich zu unterbleiben braucht. Bei Besprechung der Öle werden wir auch in vielen Fällen auf diese Konstante Rücksicht nehmen und Grenzwerte angeben.

Sehr empfehlenswert für die Bestimmung ist das Pulfrichsche Refraktometer. Die Beobachtung geschieht bei Natriumlicht.

Die Änderungen, die der Brechungsindex mit der Temperatur erleidet, sind bei den einzelnen Ölen etwas verschieden und betragen im Durchschnitt etwa 0,00035<sup>2)</sup> pro Temperaturgrad. Sie sind insofern bemerkenswert, als der Brechungsindex ätherischer Öle innerhalb ziemlich enger Grenzen schwankt, nämlich zwischen 1,43 (Rautenöl, Cognacöl) und 1,61 (Cassiaöl). Es ist daher bei der Bestimmung genau auf die Temperatur zu achten. Gewöhnlich beobachtet man bei 20°, nur da, wo es die Konsistenz eines Öles nicht zuläßt, wie z. B. bei Rosenöl, wählt man eine höhere Temperatur;  $n_{D20^\circ}$  bedeutet also Brechungsindex für Natriumlicht bei 20° C. Eine Umrechnung mit Hilfe des oben angegebenen Faktors gibt nur annähernde Werte und ist für genaue Bestimmungen unzulässig.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 50.

<sup>2)</sup> Nach Beobachtungen von Schimmel & Co.

Mit dem Alter des Öles nimmt der Brechungsindex infolge der Bildung von Oxydations- resp. Polymerisationsprodukten zu, nur ausnahmsweise, wie z. B. beim Anethol<sup>1)</sup>, wird er niedriger.

Erwähnt seien hier noch das spezifische und das molekulare Brechungsvermögen, obgleich sie nur für chemisch einheitliche Körper in Betracht kommen.

Das spezifische Brechungsvermögen oder die Brechungskonstante wird ausgedrückt durch die Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

in der  $d$  das spezifische Gewicht ist, das bei derselben Temperatur ermittelt wurde wie der Brechungsindex. Durch Multiplikation des spezifischen Brechungsvermögens mit dem Molekulargewicht erhält man das molekulare Brechungsvermögen oder die Molekularrefraktion.

**Erstarrungspunkt.** Bei einzelnen Ölen, nämlich beim Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Rautenöl, gibt der Erstarrungspunkt einen guten Anhalt für die Beurteilung der Qualität. Bei den ersten drei Ölen zeigt ein hoher Erstarrungspunkt einen großen Gehalt an Anethol, bei Rautenöl einen solchen an Methylnonylketon an.

Der Schmelzpunkt ist auch vereinzelt für die Bewertung der genannten Öle empfohlen worden, er eignet sich hierzu aber weniger, weil diese Öle ja keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemenge sind und daher nicht scharf und plötzlich durch die ganze Masse schmelzen, sondern zunächst erweichen und erst bei weiterem Erhitzen allmählich in eine klare Flüssigkeit übergehen. Die Folge davon ist natürlich, daß sich kein bestimmter Punkt, sondern nur ein Temperaturintervall angeben läßt, bei dem das betreffende Öl schmilzt. Der Erstarrungspunkt ist demgegenüber scharf und gut zu beobachten.

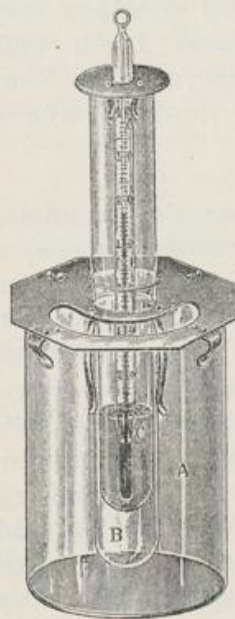
Die Bestimmung des Erstarrungspunktes kann sehr gut in dem bekannten Beckmannschen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt

<sup>1)</sup> Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 38.

<sup>2)</sup> Die obige Formel ist von Lorenz und Lorentz aufgestellt worden, die ältere, Gladstonesche Formel  $\frac{n-1}{d}$  gibt nicht immer konstante Werte.



werden. Einige kleine Abänderungen machen ihn für unseren Zweck besonders geeignet. Sie bestehen hauptsächlich in der Beseitigung der die Übersicht über den Quecksilberfaden des Thermometers beeinträchtigenden Korkverbindungen. Der im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> benutzte Apparat hat die aus Fig. 69 ersichtliche Form. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältegemisches. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr *C* und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Öles. Das Gefrierrohr *C* ist oben weiter und



$\frac{1}{4}$  der wirklichen Größe.

Fig. 69.

wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres *B* aufliegt. Zur Fixierung von *C* sind im Rohre *B*, ca. 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingeteilte Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben läßt, festgehalten.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man das Batterieglas, je nach dem gewünschten Grade der Abkühlung, mit kaltem Wasser und Eisstückchen oder auch nur mit zerkleinertem Eis; nur ausnahmsweise wird es nötig sein, eine aus Eis und Kochsalz hergestellte Kältemischung anzuwenden. Dann gießt man in das Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Öle, daß es etwa 5 cm hoch darin steht, und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete

Öl vor Erschütterungen, die ein vorzeitiges Erstarren<sup>2)</sup> hervorbringen könnten, zu schützen. Ist das Öl genügend unterkühlt, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 49.

<sup>2)</sup> Ein zu frühes Erstarren findet häufig dann statt, wenn das Öl nicht ganz klar filtriert ist, da suspendierte Staubpartikel die Veranlassung dazu geben können.

an der Gefäßwand die Kristallisation einzuleiten. Sollte das nicht gelingen, so bringt man ein Kriställchen von erstarrtem Öl oder etwas festes Anethol oder Methylnonylketon in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Das Festwerden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Öles nennt.

Eine genügende Unterkühlung des Öles ist erforderlich, weil das Erstarren sonst zu langsam vor sich geht und die Beobachtung dadurch erschwert wird. Andererseits dürfen die Öle aber auch nicht zu stark unterkühlt werden, da die Resultate sonst zu niedrig ausfallen. Praktisch brauchbare Werte erhält man, wenn man um etwa  $5^{\circ}$  unterkühlt. Anzuraten ist, stets unter denselben Bedingungen zu arbeiten, um die verschiedenen Qualitäten der einzelnen Öle von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus beurteilen zu können. Schimmel & Co. unterkühlen folgendermaßen:

Anethol	auf	$+ 16^{\circ}$
Anisöl	„	$+ 12^{\circ}$
Sternanisöl	„	$+ 10^{\circ}$
Fenchelöl	„	$+ 3^{\circ}$

Unter Umständen wird es angezeigt sein, direkt anzugeben, bis auf welchen Temperaturgrad das Öl abgekühlt worden ist.

Es mag noch erwähnt sein, daß man auch bei Rosenöl von einem Erstarrungspunkt spricht, hierunter aber die Temperatur versteht, bei der es Paraffinkristalle abzuscheiden beginnt, wenn es langsam abgekühlt wird.

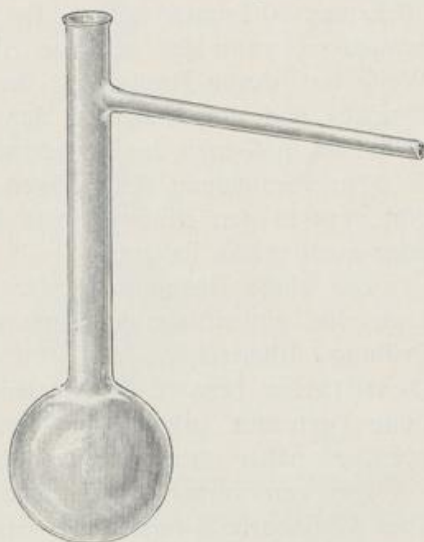


Fig. 70.

**Siedeverhalten und fraktionierte Destillation.** Da die ätherischen Öle Gemenge verschieden siedender Substanzen sind, so kann von dem Siedepunkt eines ätherischen Öls, wie das häufig geschieht, streng genommen nicht gesprochen werden.

Man redet daher richtiger von einer Siedetemperatur und bezeichnet damit das Temperaturintervall, innerhalb dessen das Öl bei der einmaligen Destillation aus einem gewöhnlichen Siedekölbchen mit genügend weitem seitlichen Rohr (Fig. 70 S. 583), ohne Anwendung einer Fraktioniervorrichtung übergeht. Von größter Wichtigkeit ist hierbei, daß der ganze in Betracht kommende Quecksilberfaden vom Dampf der Flüssigkeit umspült ist, ein Umstand, der häufig vernachlässigt wird, was zu fehlerhaften Resultaten führt. Man befestige das Thermometer stets derart, daß sich der betreffende Siedepunktgrad wenig oberhalb des Abflußrohres befindet, doch ist natürlich darauf zu achten, daß die Quecksilberkugel nicht etwa in die Kugel des Kolbens oder gar in die Flüssigkeit hineinragt. Um letztere Übelstände zu vermeiden, benutzt man zweckmäßig Thermometer mit verkürzter Skala.

Von großer Bedeutung ist weiterhin das Tempo der Destillation, das man am besten so einrichtet, daß in der Minute 40 bis höchstens 60 Tropfen fallen. Bei zu schneller Destillation findet, besonders, wenn das seitliche Abflußrohr nicht die genügende Weite hat, durch Drosselung des Dampfes eine Erhöhung des Druckes und ein Ansteigen der Temperatur statt. Die Folge davon ist, daß man den betreffenden Siedepunkt zu hoch findet.

Zur Vermeidung des lästigen „Stoßens“ der Siedeflüssigkeit gibt man in den Kolben einige Bimsstein- oder Tonstückchen, oder auch etwas Talcum.

Die bloße Bestimmung der Siedetemperatur ist in erster Linie für einheitliche Verbindungen von Bedeutung, bei der Prüfung ätherischer Öle wird dagegen eine fraktionierte Destillation bessere Dienste leisten, wobei die einzelnen Fraktionen getrennt aufgefangen, ihrer Menge nach bestimmt und eventuell näher untersucht werden.

Die von verschiedenen Beobachtern gemachten Angaben über die innerhalb bestimmter Grade überdestillierenden Mengen desselben Öls stimmen selten überein, weil die Resultate sowohl durch die Form des Siedekolbens als auch durch die Destillationsgeschwindigkeit und den Barometerstand stark beeinflusst werden. Deshalb ist es notwendig, bei der Untersuchung von gewissen Fraktionen einzelner Öle Kölbchen von bestimmten Dimensionen zu benutzen und eine bestimmte Destillationsgeschwindigkeit

einzuhalten. Zur Prüfung von Citronenöl, Rosmarinöl und Spiköl werden von Schimmel & Co. Ladenburgsche Kölbchen in der in Fig. 71 angegebenen Größe angewandt<sup>1)</sup>. Bei den genannten Ölen destilliert man von 50 ccm 5 ccm in der Weise über, daß in der Sekunde etwa 1 Tropfen fällt, und prüft das Destillat im Polarisationsapparat, wie es bei den einzelnen Ölen näher beschrieben ist.

Sollen aus einem Öl einzelne Bestandteile isoliert werden, so muß die fraktionierte Destillation häufig wiederholt werden, wobei man zweckmäßig einen der bekannten Fraktionieraufsätze anwendet. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung von Zersetzungen, oberhalb 200° siedende Anteile im Vakuum zu fraktionieren. Ester enthaltende Öle sind vor dem Fraktionieren zu verseifen, da die sich beim Sieden leicht abspaltenden Säuren die Fraktionierung stören und verändernd auf die Bestandteile des Öls einwirken können.

**Löslichkeit.** Die ätherischen Öle sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich. Die Hervorhebung dieser gemeinsamen Eigenschaft ist bei der Beschreibung der einzelnen Öle unterblieben. Eine Erscheinung, die manchmal fälschlich für eine unvollständige Löslichkeit angesehen wird, sei hier erwähnt. Es ist die beim Mischen einiger Öle mit Petroläther, Paraffinöl<sup>2)</sup> oder Schwefelkohlenstoff zu beobachtende Trübung,

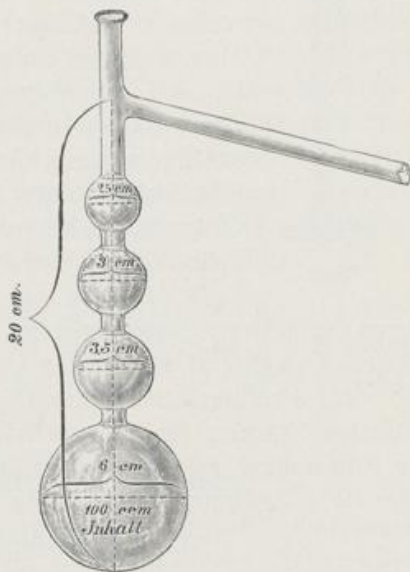


Fig. 71.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 46.

<sup>2)</sup> Eine Ausnahme macht Zimtaldehyd, der in Petroläther und in Paraffinöl so gut wie unlöslich ist. Infolgedessen lösen sich auch Cassiaöl und Ceylon-Zimtöl nur schwer resp. unvollständig in den genannten Medien.

die von dem geringen Wassergehalt, den die Öle von ihrer Darstellung her besitzen, veranlaßt wird. Je sauerstoffreicher ein Öl ist, desto mehr Wasser vermag es zu lösen und desto stärker trübt es sich mit Petroläther<sup>1)</sup>. Die Trübung tritt nicht ein, wenn man das Öl vorher mit wasserfreiem Natriumsulfat vollständig getrocknet hat.

Obwohl sich alle Öle in absolutem Alkohol leicht lösen, ist nur ein Teil in verdünntem Alkohol vollständig löslich. Für die letztere Kategorie wird diese Eigenschaft zu einem praktischen und schnellen Prüfungsmittel. Das schwerlösliche Terpentinöl ist z. B. auf diese Weise in den in 70-prozentigem<sup>2)</sup> Alkohol löslichen Ölen nachweisbar. Die Löslichkeitsbestimmung ist sehr einfach. Man bringt in ein graduiertes Zylinderchen (Fig. 72)  $\frac{1}{2}$  bis 1 ccm des zu prüfenden Öls und setzt von dem Alkohol in kleinen Portionen so lange unter kräftigem Umschütteln hinzu, bis Lösung erfolgt. Löst sich ein unter normalen Verhältnissen lösliches Öl nicht, so kann man manchmal aus der Art der Trübung und der Ausscheidung des nicht löslichen Teils Schlüsse auf die Verfälschung ziehen. Petroleum schwimmt beispielsweise oben auf dem 70-prozentigen Alkohol, während sich fettes Öl in Tropfen am Boden absetzt.

Zur Prüfung ätherischer Öle dienen Alkohole der verschiedensten Stärken. In der nachstehenden Tabelle sind die bisher in Anwendung gekommenen aufgeführt mit gleichzeitiger Angabe der für  $\frac{15^\circ}{15^\circ}$  gültigen spezifischen Gewichte<sup>3)</sup>.



Fig. 72.

30 Volumprocente	$d_{15^\circ}^{15^\circ}$	0,9656
40 . . . . .		0,9521
50 . . . . .		0,9347
56 . . . . .		0,9226
60 . . . . .		0,9139
62 . . . . .		0,9094

<sup>1)</sup> Mischt man ein sauerstoffreiches Öl, wie Bergamottöl, mit einem terpenreichen, wie Terpentinöl oder Pomeranzenöl, so trübt sich die Mischung durch Wasserausscheidung.

<sup>2)</sup> Die Angaben beziehen sich in diesem Buche stets auf Volumprocente.

<sup>3)</sup> Nach K. Windisch, Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spezifischen Gewicht. Berlin, 1893.