

kristallinen Anteile von den flüssigen sich dann praktisch schwierig ausführen läßt. Haben sich Kristalle abgeschieden, so muß man diese weiter reinigen und durch Bestimmung des Schmelzpunkts, Analyse usw. näher charakterisieren. Eine kristallinische Ausscheidung während der fraktionierten Destillation gibt uns einen Fingerzeig, daß wir ev. die Destillation unterbrechen können, wenn die ersten Anteile erstarren. Kühlen wir dann den Rückstand ab, so erstarrt er meist breiartig, so daß wir nunmehr durch Abpressen den kristallinen Rückstand gewinnen können. In vielen Fällen sind derartige kristallinische Ausscheidungen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe wie z. B. im Rosenöl, Pappelknospenöl usw. Häufig aber sind es auch Säuren der olefinischen Reihe wie Palmitin- und Stearinsäure; oder auch Glieder der Benzolreihe wie Anethol usw.; von den cyclisch hydrierten Verbindungen begegnen wir unter den kristallinen Ausscheidungen dem Laurineenkampfer $C_{10}H_{16}O$ und dem Borneol $C_{10}H_{18}O$; auch Fenchon erstarrt nach sorgfältiger Fraktionierung, ebenso Terpeneol vom Schmp. 35° , namentlich wenn man impft; auch Pinolhydrat und Terpinhydrat scheiden sich bisweilen aus alten Terpenölen usw. aus.

Bestimmung des Siedepunkts. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck verändert die ätherischen Öle in den meisten Fällen; deshalb empfiehlt es sich nur die bis ca. 150° übergehenden Anteile bei gewöhnlichem Druck zu destillieren und nun die weitere Destillation unter vermindertem Druck vorzunehmen. Methyl- und Äthylalkohol, Aceton usw. können sich in den zuerst übergehenden Anteilen finden. Bei der Fraktionierung im Vakuum fängt man das Destillat zur Orientierung am besten in größeren Intervallen auf, vielleicht von 25° zu 25° . Sieht man, daß in einem bestimmten Zwischenraum größere Mengen übergehen, so fängt man von 5° zu 5° auf; wir kommen auf diesen Punkt weiterhin zurück. Aus dem Siedepunkt, den wir bei der Destillation erhalten, können wir Schlüsse ziehen, ob bestimmte Gruppen von Verbindungen vorliegen. Alkohole als solche können natürlich ebenso wie Ketone, Aldehyde, Säuren, Ester usw., je nach ihrem Kohlenstoffgehalte weit auseinander siedend, aber in jeder dieser Gruppen können wir einzelne Unterabteilungen unterscheiden. Gehen z. B. von 150 — 190° größere Mengen über, so können Terpene vorhanden sein; siedend größere Mengen zwischen 250 — 280° oder bei 15 mm bei 130 — 160° , so können Sesquiterpene vorliegen. Die Analyse gibt alsdann Auskunft, ob überhaupt Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Die olefinischen oder cyclisch-hydrierten Alkohole mit weniger als zehn Kohlenstoffatomen siedend in den meisten Fällen unter 190° , diejenigen mit zehn Kohlenstoffatomen dagegen, welche wir zu den Kampferarten im weitesten Sinne rechnen, von 197° (Linalool) bis ca. 230° (Geraniol); zwischen diesen beiden olefinischen Alkoholen liegen die cyclisch-hydrierten (Fenchylalkohol ca. 201° , Dihydrocarveol ca. 219° , Pulegol müßte noch höher siedend bei ca. 226° , das sich sehr häufig findende Terpeneol Schmp. 35° siedet bei 217°). Die sogenannten Sesquiterpenalkohole siedend zwischen ca. 280 — 310° ; man muß daher bei einem so hohen Siedepunkt ev. auf diese schließen.

Aldehyde und Ketone schließen sich in ihren Siedepunkten eng an die Alkohole an. Hat man durch Schütteln des Öles mit Sodalösung (s. u.) die Anwesenheit von Säuren konstatiert, so kann man aus deren Siedepunkt, sowie aus der Analyse schließen, mit welcher Gruppe von Säuren man es ungefähr zu tun hat; die gesättigte oder ungesättigte Natur ergibt sich alsdann durch ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat. — Ester lassen sich durch Bestimmung des Siedepunkts schwer erkennen, da die chemische Natur der Säuren sowie der Alkohole denselben wesentlich beeinflussen kann. Die am meisten vorkommenden Acetate sieden höher (ca. 10—20%), als die freien Alkohole. Ester von Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt (Baldrian-, Capron-, Caprinsäure) mit Terpenalkoholen haben wir unter den verhältnismäßig hoch siedenden Anteilen der Öle zu suchen. — Phenole entfernt man ebenfalls am besten vorher durch Alkalien, nach ihrer Regeneration können wir alsdann einige Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen; je mehr Alkylsubstituenten vorhanden sind, desto höher wird auch der Siedepunkt liegen. — Basische Anteile entfernt man, ebenfalls am besten vorher, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure; aus ihrem Siedepunkt läßt sich aber nur wenig ersehen, so daß andere Bestimmungen vorgenommen werden müssen. Die fraktionierte Destillation gibt uns den besten Aufschluß über das quantitative Vorkommen eines Bestandteils in einem ätherischen Öl; wir müssen uns natürlich durch anderweitig angestellte Versuche von der größeren oder geringeren Reinheit der Fraktion überzeugen.

Bestimmung des Volumgewichts. Als nächste physikalische Konstante des Rohöls bestimmen wir das Volumgewicht nach den Methoden, die wir früher angegeben haben; es empfiehlt sich hierbei ein Pyknometer zu verwenden. Aus der Bestimmung dieser physikalischen Konstante des Rohöls lassen sich Schlüsse ziehen; liegt das spezifische Gewicht über 0,97, so sind ev. Benzolderivate zugegen, die sich sämtlich durch hohes spezifisches Gewicht auszeichnen, während bei einem Volumgewicht von unter 0,97 diese sehr wahrscheinlich nur in geringerer Menge vorhanden sind. Um schärfere Schlüsse auf die Anwesenheit der einzelnen Gruppen ziehen zu können, ist es unbedingt notwendig eine mehrmalige Fraktionierung vorzunehmen und die Volumgewichte der einzelnen Fraktionen zu bestimmen, weil dann die Gefahr schon geringer ist, daß das Volumgewicht eines Bestandteils durch die Anwesenheit eines anderen beeinflußt wird. Die Kohlenwasserstoffe der olefinischen Reihe sind spezifisch leichter, als jene der cyclisch-hydrierten, während diese leichter als die der Benzolreihe sind. Das spezifische Gewicht der olefinischen Kohlenwasserstoffe ändert sich je nach der Anzahl der doppelten Bindungen und je nach dem Kohlenstoffgehalt, während Isomerien von geringerem Einflusse sind. Olefinische Terpene haben das Volumgewicht 0,8—0,83. Cyclische Terpene variieren in ihrem Volumgewicht zwischen 0,835—0,87; alle diese Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 20° C. Sobald bei bicyclischen Terpenen die Isopropylgruppe an der Ringbildung beteiligt ist, zeigen diese ein höheres spezifisches Gewicht als die zugehörigen monocyclischen Sechsringterpene mit zwei doppelten Bindungen. Das Volumgewicht der letzteren liegt bei