Gegenwart von nur 0,001 g Berberin erhält man gut ausgebildete Krystalle der Acetonverbindung. Dieselben sind behufs weiterer Identifizierung wie sub 2 zu behandeln.

Um die Empfindlichkeit dieser Prüfungsmethode zu beweisen, wurde eine Lösung von reinem Berberinhydrochlorid $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ ¹⁾ dargestellt, welche 0,01 % freies Berberin enthielt. Behandelte man 10 ccm dieser Lösung wie es sub 3 angegeben ist, so erhielt man ohne Schwierigkeit genügende Mengen der Acetonverbindung, um die obigen Identifizierungsreaktionen auszuführen.

Es war meine Absicht die meisten Pflanzen, die in den Lehrbüchern als berberinhaltig beschrieben werden, auf die Anwesenheit dieses Alkaloids zu prüfen. Leider konnte ich nur einige dieser Pflanzen einer Untersuchung unterwerfen. Die meisten konnte ich weder hier, noch in England bekommen. Ich gebe deshalb eine kleine Tabelle, in welcher ich die von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen zusammenstelle.

Berberin gefunden in:	Berberin nicht gefunden in:
Berberis Vulgaris,	Cocculus Palmatus,
„ Aquifolia,	Pareira Brava,
Hydrastis Canadensis,	Menispermum Canadense,
Xanthorrhiza Aquifolia,	Jeffersonia Diphylla.
Coptis Trifolia.	

Mitteilung aus dem technologischen Institute der Universität Würzburg.

Ueber quantitative Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen.

Von Dr. Carl Mann²⁾.

(Eingegangen den 15. I. 1902.)

Von grosser Wichtigkeit für die Beurteilung des Handelswertes der Gewürze ist die quantitative Bestimmung des Gehaltes derselben an ätherischen Oelen. Diese bedingen wie bekannt neben Harzen und Extraktivstoffen vorwiegend den charakteristischen Geruch und Geschmack der Gewürze, und ist die mehr oder minder grosse Ausgiebigkeit derselben fast ausschliesslich von dem ätherischen Oelgehalte abhängig.

¹⁾ Diese Zusammensetzung wurde durch eine Chlorbestimmung festgestellt.

²⁾ Auszug aus der Dissertation des Verfassers.

Der Gehalt an ätherischen Oelen ist bei jedem einzelnen Gewürze ausserordentlichen Schwankungen unterworfen, welche durch die verschiedensten äusseren Einflüsse (Art und Alter der betreffenden Pflanze, Stand und Ernährung, bezw. Kultur, Zeit und Art der Einsammlung der ölgebenden Teile, Trocknen und Aufbewahren der Gewürze) hervorgerufen und bedingt werden.

Bei der so äusserst variablen und vielfach noch unbekannten chemischen Zusammensetzung und Konstitution der ätherischen Oele musste von vornherein von einer quantitativen Bestimmung auf rein chemischem Wege Abstand genommen werden, da es bei dieser Lage der Verhältnisse absolut ausgeschlossen ist ein Verfahren zu ermitteln, welches sich auf sämtliche in Betracht kommende ätherische Oele anwenden lässt. Es handelt sich vielmehr um Ermittlung und Prüfung einer auf alle Vegetabilien anwendbaren Methode der Gehaltsbestimmung an ätherischen Oelen ohne Rücksicht auf deren chemische Konstitution und Zusammensetzung. Zwar kennt man bereits einige derartige Methoden, doch leiden dieselben wohl alle an Unzuverlässigkeit und Mangel übereinstimmender Resultate.

Ich habe deshalb eine Methode auszuarbeiten versucht, welche es ermöglichen soll, für die Praxis genügende Resultate zu erzielen, die ich in Folgendem mitteile.

I. Trennung der ätherischen Oele von den zu untersuchenden Gewürzen.

Die einzige Methode, mit welcher man eine vollständige Trennung des ätherischen Oeles von dem betreffenden Vegetabil erzielen kann, ist und bleibt die Destillation mit Zuhilfenahme von Wasser, jedoch unter besonderen Bedingungen. Alle anderen Methoden (Extraktion, Diffusion, Perkolation usw.) geben nicht im entferntesten die günstigen Resultate, abgesehen davon, dass bei diesen Verfahren ausser den ätherischen Oelen noch mehr oder minder grosse Mengen von Harzen, Fetten, Wachsen und sonstigen Extraktivstoffen mitgewonnen werden, und es nicht wohl möglich ist das ätherische Oel von diesen Verunreinigungen zu trennen. Was die Destillation mit Wasser als solche anbelangt, so ist man dank der aufklärenden Mitteilungen von Dietrich und Schimmel & Cie. heute meistens von dem jahrhundertlang geübten Verfahren, wonach man die betreffenden Vegetabilien, entsprechend zerkleinert, mit Wasser ansetzte und nach mehr oder minder langer Quellung in entsprechender Weise der Destillation unterwarf, in der Technik abgekommen. Dietrich war meines Wissens der Erste, welcher darauf hinwies, dass man eine höhere Ausbeute erzielen könne, wenn man die Ingredienzien entsprechend zerkleinert, er Destillierblase auf einem Siebboden ausbreitet und ohne vor

herige Anfeuchtung durch direkte Einwirkung von Wasserdämpfen der Destillation unterwirft. Auf Grund eingehender und vielseitiger Versuche kann auch ich die Richtigkeit dieser Angaben bestätigen. Auch ich erzielte bei Laboratoriumsversuchen durch Behandeln der Vegetabilien mit direkten Dämpfen eine höhere Oelausbeute, als wenn ich dieselben vorher einquellte und dann der Destillation unterwarf, abgesehen davon, dass man nach ersterem Verfahren in viel kürzerer Zeit die Destillation zu Ende führen kann. Die auf diese Weise erzielte höhere Oelausbeute betrug durchschnittlich 10—15%. Es handelte sich nun für mich in erster Linie darum, einen geeigneten Apparat zu konstruieren, mit Hilfe dessen man im stande ist auf möglichst einfache und schnelle Weise Gewürze und Vegetabilien in zweckentsprechender Weise behufs quantitativer Oelbestimmung der Destillation zu unterwerfen. Beifolgend lasse ich eine Beschreibung der Konstruktion desselben und seiner Anwendung folgen. Siehe auch Abbildung Fig. I.

Der Apparat selbst besteht aus einem äusseren, ca. 10 cm im Durchmesser haltenden und ca. 20 cm hohen Glaszylinder, welcher sich unten in eine Röhre von ca. 1 cm Durchmesser verjüngt, so dass man mittelst eines durchbohrten Stopfens diesen Cylinder leicht auf einen Dampfentwickler von ca. 10 Liter Wasserinhalt befestigen kann. Zur Aufnahme der zu untersuchenden Vegetabilien dient ein zweiter Glaszylinder von der Form und Gestalt eines grossen Reagensglases. Seine Mafsverhältnisse sind ca. 3:17 cm. Im Boden dieses Cylinders findet sich eine trichterförmige nach oben eingedrückte Oeffnung von ca. 8 mm Durchmesser, seitlich in einer Entfernung von ca. 2 cm vom Boden des Cylinders befinden sich 4 rechtwinkelig gegenüberstehende Oeffnungen, welche sich ebenfalls trichterförmig nach innen erstrecken und so als Stützpunkte eines konischen, aus dünner Drahtgaze gefertigten Siebbodens dienen. Auf diesen Siebboden nun giebt man eine ca. 2 cm hohe Schicht von hanfkorngrossen Bimsstein-Stückchen und hierauf das betreffende Vegetabil, nachdem man es am besten mittels einer Mühle zu einem gröblichen Pulver (15×15 Maschen auf den Quadratcentimeter) zerkleinert und mit der Hälfte seines Gewichtes Bimsstein-Stückchen von der oben erwähnten Grösse gemischt hat. Auf die eingefüllte Substanz wird noch eine ca. $1\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht der erwähnten Bimsstein-Stückchen aufgelegt und das Ganze mit einer Scheibe von Drahtgaze überdeckt. Geschlossen wird dieser Cylinder mit einem gut passenden durchbohrten Korkstopfen, durch dessen Oeffnung eine schräg abgeschnittene und entsprechend gebogene Glasröhre von ca. 5 mm lichtigem Durchmesser gesteckt ist, welche in zweckentsprechender Weise mit einem Liebig'schen Kühler von mindestens 1 m Länge gut schliessend verbunden ist. Zu beachten hierbei ist noch, dass das eingesetzte Glasrohr mindestens 2 cm von der die Füllung abschliessenden Drahtscheibe entfernt ist. Der auf diese Weise gefüllte Cylinder, welcher die der Destillation zu unterwerfende Substanz enthält, wird nun mittels eines gut schliessenden und entsprechend durchbohrten

Korkstopfens bis an den Rand in den oben erwähnten weiten Cylinder eingesetzt, so dass ihn dieser wie ein Mantel umgiebt. Den nun auf diese Weise für die Destillation hergerichteten Apparat setzt man mittels eines gut schliessenden Stopfens auf den bereits früher erwähnten Dampfentwickeler.

Diesen Dampfentwickeler, welcher zur Hälfte mit Wasser gefüllt und mit einem mindestens 1 m hohen Steigrohr versehen ist, setzt man auf einen zweckentsprechenden Gasbrenner und erhitzt das darin befindliche Wasser bis zum Sieden.

Die entstehenden Wasserdämpfe treten nun von unten in den weiteren Cylinder ein, bewirken eine gleichmässige Erwärmung des die Untersuchungssubstanz enthaltenden Cylinders von aussen her, durchstreichen, indem sie durch die bereits oben erwähnten unteren und seitlichen Oeffnungen des inneren Cylinders eintreten, das darin befindliche Gewürz und treten, mit ätherischem Oele beladen, durch das obere Glasrohr in den Liebig'schen Kühler, woselbst sie verdichtet und in einem graduierten Cylinder aufgefangen werden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis nur noch vollständig klares und absolut geschmack- und geruchloses Wasser übergeht. Zu dieser Destillation selbst ist noch folgendes zu bemerken. Sofort wenn man den Gasbrenner anzündet, ist auch der Kühler in Thätigkeit zu setzen, und speziell im Anfang die Destillation derart zu regeln, dass höchstens ca. 30—40 Tropfen in der Minute übergehen. Zu Beginn der Destillation geht bekanntlich die Hauptmenge des ätherischen Oeles über und kann es deshalb leicht vorkommen, wenn man zu schnell erhitzt, dass trotz des langen Kühlers ein Teil des Oeles nicht verdichtet wird, sondern dampfförmig entweicht, was selbstverständlich strengstens zu vermeiden ist. Ebenso ist es vorteilhaft, die zu untersuchenden Gewürze nicht in Gestalt eines ganz feinen Pulvers der Destillation zu unterwerfen, speziell diejenigen, welche einen hohen Stärkegehalt besitzen, wie z. B. schwarzer oder weisser Pfeffer. Derartige Vegetabilien bilden nämlich, wenn sie zu fein gepulvert sind, durch Verkleisterung ihrer Stärke eine für den Wasserdampf undurchlässige Masse. Lässt sich die Verwendung derartig feinen Pulvers nicht umgehen, wie z. B. bei Untersuchungen von feinem Pfefferpulver, so ist es notwendig, dasselbe mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge gekörnten Bimssteins zu mischen.

Bei manchen ätherischen Oelen ist es notwendig, während der Destillation von Zeit zu Zeit das Kühlwasser auf einige Augenblicke abzustellen, um so das ätherische Oel, welches sich beim Eintritt in das Kühlrohr an der oberen Wandung desselben verdichtet, vollständig hinauszutreiben. Selbstverständlich darf die Abstellung des Kühlwassers nie so lange fortgesetzt werden, dass das ätherische Oel als Dampf unverdichtet aus dem Kühler entweichen kann. Aus später zu erörternden Gründen ist es vorteilhaft, wenn möglich, 20 g des betreffenden Gewürzes zur Bestimmung des ätherischen Oeles zu verwenden.

Die Destillation dieses Quantums nimmt je nach Art und Oelgehalt verschieden lange Zeit in Anspruch. Durchschnittlich lässt sich bei einiger Uebung und richtig geleiteter Destillation das Untersuchungsmaterial in

ca. $1\frac{1}{2}$ – $2\frac{1}{2}$ Stunden erschöpfen. Das hierbei gewonnene Destillat variiert je nach dem Gehalte an ätherischem Oele der betreffenden Substanz zwischen 400 und 900 ccm.

Als Vorlage zum Auffangen des Destillates benutzt man vorteilhaft einen Glaskolben oder auch Messcylinder von ca. $1\frac{1}{2}$ l Inhalt und möglichst langem und engem Halse. Den Hals teilt man sich mit justierter Pipette von je 25 zu 25 ccm durch Feil- oder Aetzstriche oder auch angeklebte Papierstreifen genau ein.

2. Gewinnung des ätherischen Oeles aus dem Destillate.

Die Methoden, welche hiezu im Laboratorium und in der Technik angewandt werden, sind mannigfaltige (Florentiner Flasche, Centrifugieren, fraktioniertes Destillieren, Cohibieren, Ausfrierenlassen, Aussalzen u. s. w.). Keine dieser Methoden jedoch dürfte Anspruch darauf haben, eine genaue quantitative Trennung zu ermöglichen. Ranwez, König, Lenz u. s. w. sättigen das Destillat mit Kochsalz, Glaubersalz u. s. w. und schütteln es dann mit gereinigtem Aethyläther aus. Der Verwendung von Aether zu diesem Zwecke steht meiner Meinung nach eine Eigenschaft desselben hindernd im Wege. Derselbe nimmt beim Ausschütteln auch der gesättigten Salzlösung nämlich nicht nur das ätherische Oel, sondern auch Wasser mit auf. Zwar lässt sich dieses durch Behandeln mit entwässertem Chlorcalcium wieder entfernen, doch ist damit naturgemäss ein, wenn auch geringer Substanzverlust verbunden, abgesehen davon, dass sich diese Arbeit bei Verwendung einer Flüssigkeit, welche Wasser nicht aufnimmt, umgehen lässt. Aus diesem Grunde nahm ich Abstand von der Verwendung des Aethers. Nachdem auch Versuche mit Aethylenchlorid, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff keine befriedigenden Resultate ergeben hatten, suchte ich mich in den Besitz von Rhigolen, einem zu meinen Zwecken, wie mir schien, geeigneten Materiale, zu setzen, um auch hiermit entsprechende Versuche anzustellen.

Trotzdem ich mich an die verschiedensten Chemikalienhandlungen, Drogengeschäfte und chemischen Fabriken wandte, gelang es mir nicht diesen Artikel zu erhalten, da, wie man mir mitteilte, Rhigolen wegen seiner eminenten Flüchtigkeit und Feuergefährlichkeit nicht geführt werden kann. Aber gerade diese Flüchtigkeit und seine Eigenschaft, auch bei stundenlangem Schütteln mit Wasser nicht die minimalste Spur desselben aufzunehmen, liess mir das Rhigolen als zu meinem Zwecke besonders geeignet erscheinen. Ich war also darauf angewiesen, mir es selbst darzustellen. Rhigolen besteht bekanntlich aus einem Gemische von sehr niedrig (ca. 20 – 35°) siedenden Kohlenwasserstoffen, vorwiegend Pentan und Hexan. Gewonnen wird dasselbe aus den leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen, welche bei der Rekti-

fikation des Petroleums als Nebenprodukte erhalten werden. Als Ausgangsmaterial diente mir die sogenannte Naphtha. Diese Naphtha wurde zur Entfernung harziger Bestandteile, welche dieselbe immer infolge der Einwirkungen des oxydierenden Luftsauerstoffes enthält, nacheinander mit konzentrierter Schwefelsäure und Kalilauge gehörig durchgeschüttelt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium entwässert. Unter vorzüglicher Kühlung, auch der Vorlage mit Eiswasser und unter Berücksichtigung der äussersten Feuergefährlichkeit und Flüchtigkeit wurde dieselbe unter Verwendung einer Blechflasche und eines Metallkühlers der fraktionierten Destillation unterworfen, das bis zu 35° übergehende Destillat aufgefangen und einer nochmaligen Rektifikation unterworfen. Die Ausbeute betrug ca. 15%.

Das so erhaltene Produkt stellt eine wasserklare, sehr leicht bewegliche und schon beim Aufgiessen auf die Hand sofort vollständig ohne Hinterlassung irgend welchen Rückstandes oder Geruches flüchtige Flüssigkeit dar. Das spezifische Gewicht betrug 0,634. Dieses so gewonnene Rhigolen zeigte sich als ein vorzügliches Lösungsmittel für die verschiedensten ätherischen Oele. Selbst stundenlang mit Wasser oder auch wässriger, konzentrierter Kochsalzlösung geschüttelt, nahm es von beiden auch nicht die geringste Spur auf, wie mittels reinem metallischem Natrium oder Silbernitratlösung leicht festzustellen war.

Das nach 1. erhaltene wässrige Destillat des Gewürzes wird nun mit 25% seines Gewichtes reinem Kochsalz versetzt. Nachdem dieses in Lösung gegangen, giebt man 50 ccm Rhigolen hinzu, verschliesst das Gefäss mittels Glasstopfen, überbindet denselben mit weichem Leder oder angefeuchtetem Pergamentpapier und schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde aus. Man stellt den Kolben zwei Stunden ruhig beiseite, um eine möglichst vollständige Trennung der Kochsalzlösung und der darüber stehenden Rhigolenschicht, welche sämtliches ätherische Oel aufgenommen hat, zu erreichen. Nach Ablauf dieser Zeit öffnet man vorsichtig den Glaskolben und giebt solange destilliertes Wasser in denselben, bis man die ganze Rhigolenschicht in den graduierten engen Hals getrieben hat. Man überzeugt sich, dass das, das ätherische Oel enthaltende Rhigolenquantum genau 50 ccm beträgt. Trotz des aufgenommenen ätherischen Oeles ist dies jedoch meistens nicht der Fall, indem ein Teil des Rhigolens verdunstet ist. Mit Hilfe einer Pipette giebt man deshalb das fehlende Quantum Rhigolen tropfenweise hinzu, stellt genau auf 50 ccm ein und sucht durch Drehen und Schwanken eine gleichmässige Mischung der Rhigolenschicht herbeizuführen.

Zu diesen verschiedenen Manipulationen ist noch folgendes zu bemerken.

Das zum Aussalzen verwendete Kochsalz ist durch Auflösen, Filtrieren und Eindampfen von mechanisch beigemengten Unreinigkeiten zu befreien; dass dasselbe chemisch rein sei, ist nicht notwendig.

Des weiteren ist zu beachten, dass das Destillat gut abgekühlt ist, bevor man die 50 ccm Rhigolen hinzusetzt; eventuell ist es vorher durch Einstellen in kaltes Wasser auf eine Temperatur von höchstens 10° zu bringen. Beachtet man dieses nicht, sondern setzt dem gewöhnlich lauwarmen Destillate das Rhigolen hinzu und versucht dann auszuschütteln, so wird meistens unter Herausspritzen des Rhigolens und eines Teiles der Kochsalzlösung der Stopfen herausgetrieben und ist dann damit die ganze Arbeit verdorben. Zu dem $\frac{1}{2}$ stündigen Ausschütteln lässt sich vorteilhaft ein entsprechender Motor verwenden.

Ranwez, Lenz und König lassen ihre Destillate mehrere Male mit Aether ausschütteln und trennen dann im Scheidetrichter. Bei Verwendung von Rhigolen genügt eine einmalige Ausschüttelung mit 50 ccm vollständig, um sämtliches Oel in dieses aufzunehmen. Die restierende Kochsalzlösung war stets vollständig geschmack- und geruchlos, und war es nicht möglich durch wiederholtes nachträgliches Ausschütteln auch nur noch Spuren von ätherischem Oele zu gewinnen. Da, wie schon eingangs erwähnt, Rhigolen auch nicht eine Spur von Wasser beim Ausschütteln aufnimmt, konnte auch die Behandlung mit Chlorcalcium unterbleiben. Das Trennen der das ätherische Oel enthaltenden Ausschüttelungsflüssigkeit von der Salzlösung mittels Scheidetrichters muss trotz aller Vorsicht zu Ungenauigkeiten im Resultate führen. Ich nahm deshalb auch von dieser sonst allgemein acceptierten Methode Abstand und suchte eine grössere Genauigkeit der Arbeit zu erzielen dadurch, dass ich die Ausschüttelungsflüssigkeit mit dem aufgenommenen Oele in graduierter Röhre genau mafs und, wie ich weiter unten ausführen werde, einen aliquoten Teil hiervon zur Bestimmung des ätherischen Oeles verwendete. Ich konnte dadurch den gerügten Missstand vermeiden.

3. Isolierung und Wägung des ätherischen Oeles.

Wie ich bereits bei Besprechung der verschiedenen erwähnten Methoden bemerkte, ist es absolut unmöglich bei gewöhnlicher Temperatur und unter Verwendung von offenen Gefässen eine Trennung der Ausschüttelungsflüssigkeit von dem ätherischen Oele zu erreichen, ohne dass dabei ein bedeutender Substanzverlust des letzteren stattfindet. Ebenso wenig hat man bei diesen Methoden einen Anhaltspunkt, um konstatieren zu können, dass thatsächlich eine vollständige Verflüchtigung der Ausschüttelungsflüssigkeit eingetreten ist. Wägung bis zur Gewichtskonstanz ist unmöglich, da im Wagekasten selbst während des Wägens in offener Schale eine fortgesetzte Verdunstung des Oeles stattfindet. Die Grösse dieses Verlustes ist abhängig von der Temperatur des Wägezimmers und der mehr oder minder grossen Flüchtigkeit des zu wägenden Oeles. Ich selbst konnte Differenzen bis zu 2 mg zwischen zwei auf einander folgenden Wägungen konstatieren. Unter Berücksichtigung aller dieser Punkte war es deshalb notwendig, erstens die Trennung von ätherischem Oel und Aus-

schüttelungsflüssigkeit bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, da nur dadurch der bei den anderen Methoden von mir gerügte Verlust zu vermeiden war; zweitens, ein Verfahren zu ermitteln, mittels dessen man genau den Moment konstatieren kann, in welchem sämtliches Rhigolen verdunstet ist, um dann eine genaue Wägung des Oeles vornehmen zu können. Es war dies um so wichtiger, als bei Ausserachtlassung dieses Momentes eine weitere Verdunstung auf Kosten des ätherischen Oeles vor sich gehen musste, während andererseits eine Wägung vor Eintritt dieses Momentes einen zu hohen Gehalt an ätherischem Oel liefern musste, indem ein Teil der noch nicht gänzlich verflüchtigten Ausschüttelungsflüssigkeit mitgewogen wurde.

Dass es meinerseits anzustreben war, die Wägung des ätherischen Oeles nur in einem luftdicht abgeschlossenen Gefässe vorzunehmen, durfte nach dem, was ich oben gerügt, als selbstverständlich erscheinen.

Das von mir speziell für diesen Zweck konstruierte und als sehr zweckmässig befundene Wägegias (siehe Abbildung Fig. II) besteht aus einem Erlenmeyer-Kolben von ca. 100 ccm Inhalt. Seitlich, etwas über der Mitte seiner Höhe ist eine mit einem gut eingeschliffenen Glashahn versehene Röhre von ca. 8 cm Länge wagerecht eingeschmolzen. Die Halsöffnung des Kolbens ist mit einem hohlen gut schliessenden Glasstopfen verschlossen und in diesem befindet sich senkrecht eingelassen eine, ebenfalls mit einem Glashahn versehene Glasröhre. Der untere Teil dieser Röhre ragt so weit in das Innere der Flasche hinein, dass er sich ca. 2 cm über dem Niveau befindet, welches ein Quantum Flüssigkeit von 25 ccm in dieser Flasche bildet. Dieses Wägegias erlaubt es einerseits, eine Verdunstung des, das ätherische Oel gelöst enthaltenden Rhigolens mittels durchgesaugter Luft vornehmen zu können, ohne eine Verflüchtigung des ätherischen Oeles befürchten zu müssen. Es findet nämlich bei Inbetriebsetzung des Apparates durch die Verdunstung eine derartige Temperaturniedrigung statt, dass sich das Wägegias aussen stark beschlägt, eventuell sogar mit Eis, während ich in seinem Innern eine Temperaturniedrigung bis zu -14° beobachten konnte. Die beiden Glashähne ermöglichen anderseits nach Abschluss eine exakte Wägung, ohne eine Verdunstung des ätherischen Oeles befürchten zu müssen.

Zur Erreichung der von mir erwähnten Vorteile verfuhr ich folgendermassen. (Siehe Abbildung Fig. III.) Das Saugrohr einer Wasserstrahl-Luftpumpe verband ich unter Zwischenschaltung einer kleinen Saugflasche derartig mit dem seitlichen Ansatzrohr des oben beschriebenen Wägegias, dass durch dasselbe ein starker Luftstrom gesaugt wurde, der vorher in einem Chlorcalciumturm (mit CaCl_2 und CaO gefüllt) und einer Schwefelsäuretrockenflasche von aller Feuchtigkeit befreit war und durch das in dem Stopfen der Wägefias befindliche Glasrohr in dieselbe eintrat. Dieser Luftstrom trifft direkt auf das Rhigolen und bringt dasselbe unter starker Wärmeabsorption zur Verdunstung. Das Abflusswasser der Wasserstrahl-Luftpumpe leitete ich nun mit den abgesaugten Rhigolendämpfen in eine mit drei Tuben versehene Wulff'sche Flasche. In dieser sammelt sich

unten das Wasser, welches ich mittels eines Schlauches in den Abfluss leitete. Die über dem Wasser sich ansammelnden Rhigolendämpfe dagegen trocknete ich in einem Chlorcalciumrohr und leitete sie vermittelst einer feinen Platinspitze in eine ca. 1 cm hohe nicht leuchtende Gasflamme. Auf diese Weise erzielte ich eine hellleuchtende Stichflamme, welche mir während der ganzen Operation zum definitiven Nachweis der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe diente. Mit zunehmender Verminderung der Rhigolendämpfe verringert sich auch die Grösse und die Leuchtkraft der Stichflamme, und zwar derart, dass mit gänzlicher Verdunstung des Rhigolens auch der in der vertikalen Leuchtgasflamme durch die Karburierung entstandene horizontale leuchtende Lichtkegel verschwand.

Von mir in dieser Richtung hin angestellte Versuche ermöglichten es mir, auf diese Weise noch Quantitäten bis zu einem halben Milligramm Rhigolen nachzuweisen, resp. ganz genau den Moment zu bestimmen, in welchem diese Quantitäten verdunstet waren.

Diese Versuche stellte ich in der Weise an, dass ich dazu ein gereinigtes Olivenöl verwendete, welches in 1000 g 1 g Rhigolen enthielt. Von diesem Oele gab ich bei niedriger Temperatur ein halbes Gramm entsprechend $\frac{1}{2}$ mg Rhigolen in das gut gekühlte Wägegglas und leitete in der oben erwähnten Weise einen Luftstrom durch dasselbe. Es gelang mir, den oben erwähnten leuchtenden Flammenkegel in der nicht leuchtenden Gasflamme zu erzeugen und zwar ca. 40 Sekunden lang. Es war also auf diese Weise der Nachweis von $\frac{1}{2}$ mg Rhigolen erbracht und so der Beweis geliefert, dass die Trennung des ätherischen Oeles vom Rhigolen bis auf mindestens $\frac{1}{2}$ mg möglich ist. Olivenöl allein liess eine karburierte Flamme nicht entstehen, auch nicht nach Zusatz von ätherischen Oelen. Ist auf die oben erwähnte Weise der Moment festgestellt, in welchem sämtliches Rhigolen verdunstet ist, so werden beide Glashähne am Wägegglas geschlossen und die Wasserstrahlpumpe abgestellt, da eine weitere Durchleitung von Luft eine Gewichtsverminderung des in dem Wägegglas restierenden ätherischen Oeles zur Folge haben würde. Man befreit nun das Wägegglas aussen durch Abwischen von dem darauf niedergeschlagenen Wasser oder Eis, trocknet im Exsiccator und wägt.

Nach diesen detaillierten Besprechungen dürfte es noch angezeigt sein, eine Beschreibung im Zusammenhang folgen zu lassen, wie man zweckmässig bei der quantitativen Bestimmung des ätherischen Oeles in einem Gewürze verfährt.

20 g des zerkleinerten Gewürzes mischt man mit der Hälfte des Gewichtes Bimssteinstückchen und destilliert. Das Destillat salzt man aus, versetzt dasselbe mit 50 ccm Rhigolen, ergänzt dieses nach der Durchschüttelung genau wieder auf das ursprüngliche Mafss, pipettiert 25 ccm, entsprechend 10 g Gewürz, hiervon ab, verdunstet dieselben im Wägegglas, multipliziert das erhaltene Gewicht ätherischen Oeles mit 10 und erhält so den Prozentgehalt des Gewürzes an ätherischem Oel.

Es galt nun noch, diese im vorhergehenden beschriebene Methode einer möglichst vielseitigen kritischen Prüfung zu unterziehen, um allen eventuellen Einwänden gegen die Exaktheit und Zuverlässigkeit derselben von vornherein entgegenzutreten und dieselben zurückweisen zu können.

Zu diesem Zwecke wurden sowohl mir bekannte, als auch unbekannte Quantitäten ätherischen Oeles mit je 20 g gereinigter Cellulose gemischt und nach meiner Methode der Gehalt an ätherischen Oelen hierin bestimmt.

Zu diesen Untersuchungen wurden die Oele von Carum Carvi, Cinnamomum cassia, Caryophyllus aromaticus und Pimpinella anisum verwendet. Die hierbei erzielten Resultate waren folgende:

Tabellarische Uebersicht.

Bekannte Mengen von	Angewandte Menge	Differenz	Mittel Differenz auf 100,0 Subst. berechnet	Differenz auf 100,0 Oel berechn.	Mittel Differenz auf 100,0 Oel berechnet
Ol. Carvi . . .	1. 0,6481	0,0112	0,0575	1,7281	1,8593
	2. 0,5978	0,0119		1,9906	
Ol. Cass. Cinn. .	1. 0,1572	0,0174	0,0705	11,0687	8,5705
	2. 0,1795	0,0109		6,0724	
Ol. Caryoph. . .	1. 1,538	0,0130	0,0670	0,8452	0,8244
	2. 1,7295	0,0139		0,8037	
Ol. Anisi . . .	1. 0,3169	0,0122	0,0630	3,8497	3,6413
	2. 0,3816	0,0131		3,4329	
Mittel	0,6935	0,0129	0,0645	3,7238	3,7238
Unbekannte Mengen von					
Ol. Carvi . . .	1. 0,3984	0,0204	0,0955	5,1204	6,0462
	2. 0,2553	0,0178		6,9721	
Ol. Cass. Cinn. .	1. 0,4408	0,0030	0,0350	0,6805	1,5651
	2. 0,4490	0,0110		2,4498	
Ol. Caryoph. . .	1. 0,2972	0,0126	0,1140	4,2395	7,4423
	2. 0,3100	0,0330		10,6451	
Ol. Anisi . . .	1. 0,3551	0,0151	0,0460	4,2523	2,6648
	2. 0,3063	0,0033		1,0773	
Mittel	0,3515	0,0145	0,0726	4,4296	4,1296
Mittel aus 16 Untersuchungen	0,5225	0,0137	0,0685		4,0767

Aus der „Tabellarischen Uebersicht“ ist zu ersehen, dass bei durchschnittlicher Verwendung von 0,5225 g ätherischem Oel der Verlust 0,0137 g beträgt. Dieser Verlust lässt sich wohl nicht vermeiden und wird durch Verflüchtigung beim Destillieren und Abblasen sowie durch Substanzverluste beim Arbeiten u. s. w. bedingt. Es ist vorteilhaft, die Menge des zu untersuchenden Gewürzes derart zu bemessen, dass man ca. 0,5 g ätherisches Oel zur Wägung bringt und dem gewogenen Quantum 0,0137 als Korrektur hinzuaddiert; man erhält dann bei der Berechnung des Prozentgehaltes ein der Wirklichkeit möglichst nahekommendes Resultat. Die Differenzen, die hierbei noch resultieren, sind derart minimale, dass sie für die Praxis ohne jede Bedeutung sind.

Wie aus diesen Untersuchungen ersichtlich, wurden hierbei Resultate erzielt, welche man im Gegensatz zu denen anderer Methoden als „gute“ bezeichnen kann.

War nun auf diese Weise die Brauchbarkeit und Exaktheit meiner Methode schon erwiesen, so lag mir doch sehr viel daran, dieselbe gegen eventuelle weitere Einwendungen noch zu festigen.

Zu diesem Zwecke führte ich mit verschiedenen geeigneten Stoffen und ätherischen Oelen nach der von mir angegebenen Methode quantitative Bestimmungen aus und kontrollierte die Richtigkeit derselben in der Weise, dass ich auf chemischem Wege genau charakterisierte Verbindungen herstellte, vermittelt welcher es mir möglich war, vergleichende Resultate zu erzielen.

Als besonders geeignet zu diesen Bestimmungen erschienen mir verschiedene bereits bekannte Methoden und suchte ich zu ermitteln, ob und inwieweit sich dieselben zur Kontrollierung meiner Methode im speziellen und der betreffenden Bestimmungen im allgemeinen eignen.

Nachstehend die von mir durchgeprüften Methoden und die dabei von mir erzielten Resultate.

1. Bestimmung des „Eugenols“ mittels Benzoylchlorid als Benzoyleugenol.

Zur Ausführung dieser Bestimmung war es notwendig, dass ich mir ein absolut reines Eugenol darstellte. Dasselbe ist bekanntlich in variabler Menge bis zu ca. 80% im Nelkenöle enthalten und wird die Güte und der Handelswert des Oeles nach dem Prozentgehalt an Eugenol bemessen. Es ist dies in sofern ein unrichtiger Maßstab, als das Nelkenstiöl, welches bekanntlich zur Verfälschung des aus der Nelkenblüte destillierten Oeles dient, meistens einen höheren Eugenolgehalt aufweist, als dieses. Zur Gewinnung des Eugenols selbst hielt ich mich an die von Thoms in seiner „Einführung in die Nahrungsmittel-Chemie“ zur Eugenolbestimmung im Nelkenöl angegebene Methode.

Unter Verwendung entsprechender Quantitäten dieses Körpers wurden nun quantitative Bestimmungen, sowohl nach der Methode von Thoms als Benzoyl-Eugenol, als auch nach meiner Methode vorgenommen. Um die letzte Methode einer praktischen Gehaltsbestimmung möglichst nahe zu bringen, wurden die betreffenden Mengen Eugenol wieder mit je 20,0 gereinigter Cellulose möglichst gleichmässig gemischt. Die nach beiden Methoden erzielten Resultate siehe unten!

Wenngleich die Thoms'sche Methode zur Gehaltsbestimmung von Eugenol in Nelkenöl bei Anwendung von 5 g des letzteren, wie Autor es vorschreibt, recht befriedigende Resultate ergibt, so dürfte die Methode doch nicht geeignet sein, um darauf eine quantitative Bestimmung des Gehaltes der Nelken an Nelkenöl zu basieren, da man in der Praxis meistens mit verhältnismässig geringen Mengen Gewürz und dementsprechend auch an Oel (höchstens ca. 1,5 g) operieren muss, und in diesem Falle, wie aus obigen Resultaten hervorgeht, weniger günstige Resultate erzielt als wie nach meiner Methode.

2. Bestimmung von Benzaldehyd mittels Phenylhydrazin als Benzylidenphenylhydrazin, siehe Denner, Zeitschrift für analytische Chemie, Band 29, pag. 228 und Band 36, pag. 403.

Benzaldehyd wurde in den unten angegebenen Quantitäten in derselben Weise wie Eugenol nach meiner Methode zur quantitativen Bestimmung benutzt und versucht, die hierbei erhaltenen Quantitäten durch Ueberführung in Benzylidenphenylhydrazin $C_6H_5CH=N \cdot NH C_6H_5$ zur Kontrollanalyse zu verwenden. Die betreffenden Mengen Benzaldehyd wurden in spirituöser Lösung mit Phenylhydrazin, welches unter Zusatz von Eisessig in destilliertem Wasser gelöst wurde, quantitativ gefällt, in einem Allihn'schen Röhrchen gesammelt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen und auf Benzaldehyd umgerechnet. Es war jedoch dieses trotz aller aufgewandten Mühe nicht möglich, da sich das Benzylidenphenylhydrazin, bei 100° im Wasserbad getrocknet, zersetzte, bei 40° jedoch trotz viertägiger Bemühung auch nicht im Exsiccator eine Austrocknung und Gewichtskonstanz zu erzielen war. Es dürfte deshalb zweifelsohne diese Methode einer praktischen Verwendung nicht fähig sein. Resultate siehe unten!

3. Bestimmung von Senföl durch Ueberführung in Thiosinamin und Bestimmung dieses als Schwefelsilber. Siehe Jahresbericht von Eugen Dietrich und „Einführung in die Nahrungsmittel-Chemie“ von Thoms.

(Fortsetzung folgt.)