für die Löslichkeit des Magnesiumammoniumarseniaten in ammoniakhaltigem Wasser beseitigen. Diese Correction ist für je 30 cc des ammoniakalischen Wassers $1 \text{ mg } \text{Mg NH}_4 \text{AsO}_4 + 6 \text{ aq.} = \text{etwa } 0,05 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ normaler Thio-}$ sulfatlösung. Wird diese Correction hinzu addirt, so ist das Resultat für jede Bestimmung 0,1 bis 0,15 cc höher oder völlig der Theorie entsprechend. Jedenfalls ist das Fehlende sehr wenig, bei den 3 Bestimmungen nur 1 : 133.

Bei der Arsensäurebestimmung nach der Gewichtsmethode muss die Erhitzung des Doppelsalzes, um Pyroarseniat zu bilden, mit grosser Vorsicht geschehen, und die Titrimethode wird deswegen hier von wesentlicher Bedeutung sein.

Was die Anwendbarkeit der Methode auf wesentlich verdünntere Lösungen wie »Solutio arseniatis natrici« betrifft, so hoffe ich ehestens noch nicht abgeschlossene Untersuchungen veröffentlichen zu können.

Die Methoden zur Prüfung des Rosenöls auf seine Reinheit.

Von

Robert Jedermann.

Die zur Prüfung auf die Reinheit des im Handel vorkommenden Rosenöls angewandten Methoden zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine sich auf die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften und den Vergleich derselben mit den für ächtes Rosenöl gültigen Normen gründet. Diese nimmt das specifische Gewicht, das Lichtbrechungsvermögen, die Erstarrungstemperatur u. s. w. zum Anhalt für die Beurtheilung der Güte der Waare, während die andere das Verhalten gegenüber der Einwirkung gewisser chemischer Reagentien in Betracht zieht. Für alle unter diesen Gesichtspunkten aufgestellten Normen gelten indessen heute zumeist noch Angaben, die sich auf Beobachtungen stützen, welche schon vor einer langen Reihe von Jahren und zum Theil mit unzureichenden Hilfsmitteln gemacht wurden, die aber seither weder durch neuere streng wissenschaftliche Untersuchungen bestätigt worden sind, noch angesichts der im Laufe der Zeit bei der Rosenölgewinnung vielfach eingebürgerten, veränderten Gebräuche noch allseitige Gültigkeit beanspruchen können. Diese letzteren aber haben in vieler Hinsicht dazu beigetragen, die Eigenschaften des heutzutage erzeugten Productes nicht unwesentlich gegen das in früheren Jahren gewonnene zu verändern.

Eine in neuerer Zeit veröffentlichte wissenschaftliche Arbeit über Rosenöl, die im Jahre 1891 von C. U. Eckart in Breslau erschienene Inauguraldisseration über »Die chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöls«¹⁾, gibt zwar ausführliche Mittheilungen über die chemische Constitution dieses kostbaren Handelsartikels und über die Natur und das Verhalten der aus demselben dargestellten chemischen Verbindungen, gedenkt indessen nicht der so ausserordentlich wichtigen Prüfungsmethoden, welche an den verschiedenen grossen Handelsplätzen zur Bestimmung der Aechtheit und Güte desselben gebräuchlich sind und eine ganz besondere Beachtung beanspruchen dürfen. Zur Erklärung für den Umstand, dass sich überhaupt so selten die Untersuchungen der Fachchemiker mit dem Rosenöl befassen, mag einerseits der hohe Preis des Gegenstandes, andererseits die Schwierigkeit dienen, ohne genaueste Quellenkenntniss das für exacte und gründliche Untersuchungen allein in Betracht kommende, absolut reine Rosenöl zu beschaffen. Wo indessen die unerlässlichen Bedingungen erfüllt sind, nicht nur wirklich reines Oel zur Verfügung zu haben, sondern wo dem untersuchenden Chemiker Proben aus allen Theilen des zur Zeit für den Grosshandel noch allein in Betracht kommenden, ausgedehnten ostrumelischen Gebietes zur Verfügung stehen, da führen alljährlich wiederholte, mit der erforderlichen Sachkenntniss und wissenschaftlichen Befähigung ausgeführte Untersuchungen der jeweiligen Erzeugnisse einer Destillationsperiode zu der Erkenntniss, dass alle bisher in Pharmakopöen, Lehrbüchern, temporären und periodischen Schriften veröffentlichten Angaben über die Natur des Rosenöls, weder in Bezug auf das physikalische Verhalten, noch in Bezug auf die Art der Reaction unter der Einwirkung gewisser chemischer Reagentien, unter allen Umständen zutreffende und gleichartige sind. Man beobachtet alsdann im Gegentheile so bedeutende Schwankungen und Verschiedenheiten, dass man auf Grund langjähriger Erfahrungen mit voller Sicherheit erklären kann, dass die meisten Angaben über die Merkmale des ächten Rosenöls nicht nur ungenau, sondern vielfach geradezu falsch sind, und dass in Folge dessen Untersuchungen, die nach den bekannten Methoden ohne Berücksichtigung maassgebender Nebenumstände ausgeführt werden, zu gründlichen Täuschungen über den Charakter des zur Beurtheilung vorliegenden Rosenöls Veranlassung geben müssen.

¹⁾ (E. W. Jungfer's Buchdruckerei Breslau; vergl. diese Zeitschr. **30**, 739).

Es sei hier auf eine Prüfungsmethode hingewiesen, deren Unverlässlichkeit in das gebührende Licht zu stellen, die vielfache Anwendung gebietet, welche sie in einem wichtigen und weit ausgedehnten Consumtionsgebiete findet, und zwar auf das von der amerikanischen Pharmakopöe angegebene Verfahren. Dasselbe ist im Grunde genommen nur eine Modification der von Hermann Hager im Commentar zur deutschen Pharmakopöe empfohlenen Schwefelsäure-Probe, von welcher es sich nur durch die Mengenverhältnisse der zur Anwendung kommenden Substanzen unterscheidet. Verfasser dieses nahm schon früher in diesen Blättern¹⁾ Gelegenheit, auf die Unzulänglichkeit dieser Probe hinzuweisen, welche ein sicheres, zutreffendes Urtheil nicht ermöglicht. Eben so wenig zuverlässig wie die Hager'sche Schwefelsäureprobe ist auch diejenige der amerikanischen Pharmakopöe. Während nach H. Hager fünf Tropfen des zu prüfenden Rosenöls, in einem Reagensglase mit fünfundzwanzig Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, eine braunrothe Flüssigkeit ergeben, welche in 10 cc Alkohol von 0,810 specifischem Gewicht klar löslich sein soll, schreibt die amerikanische Pharmakopöe die Behandlung von fünf Tropfen Rosenöl mit nur fünf Tropfen Schwefelsäure und darauf folgende Lösung dieses Gemisches in 2 cc Alkohol vor. Diese Lösung darf zwar trübe sein, aber keine gelbe oder gar braune Färbung haben. — Nach ausserordentlich zahlreichen, in jedem Jahre theilweise an Ort und Stelle selbst vorgenommenen Prüfungen wirklich ächter Rosenöle, für deren Reinheit und Nichtverfälschung alle erforderlichen Garantien gegeben waren, muss heute als sicher festgestellt werden, dass nur ein verschwindender Bruchtheil der nach diesen Methoden zur Untersuchung gelangten Proben aus allen Ortschaften des gesammten Rosenöl erzeugenden Bezirkes von Ostrumelien diesen Anforderungen entspricht. Selbst eine grosse Anzahl in diesem Jahre versuchsweise gemachter Destillationen in verschiedenen Ortschaften, welche zur Feststellung der gemachten Beobachtungen unter strengster persönlicher Controle vorgenommen wurden, vermochten dieselben nur auf's Neue zu bestätigen. Da die Reinheit der untersuchten Oele ausser jedem Zweifel stand, konnte die Ursache zu dieser Veränderung des chemischen Verhaltens nur in äusserlichen Umständen zu suchen sein, welche mit der Herstellung des Productes im Zusammenhange stehen, und in der That führte die sorgfältige Beobachtung der bei der

1) Diese Zeitschrift 34, 51 u. f. (1895).

Destillation gebräuchlichen Manipulationen zu der einfachen und leicht erklärlichen Feststellung der Ursachen dieser auffallenden Erscheinung.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass das Ernteergebniss in allererster Linie von der Witterung abhängig ist, die zur Zeit der Destillation der Rosenblüthen herrscht. Die Rosenstöcke mögen vor Beginn derselben durch vielversprechende Entwicklung und reichlichen Blütenknospenansatz noch so günstige Hoffnungen erwecken, so werden dieselben doch eben so wohl in quantitativer als auch qualitativer Hinsicht nur dann wirklich in Erfüllung gehen, wenn kühle Witterung, begleitet von häufigen, mässigen Regenschauern, ein allmähliches Entfalten der Blüthen begünstigt, welches die Möglichkeit sofortiger Verarbeitung der tagtäglich eingesammelten frisch erschlossenen Rosenblüthen gewährt. Während der diesjährigen Periode der Rosenöl-Destillation trafen indessen diese besonders günstigen Witterungsverhältnisse mit einer bisher noch wirklich selten vorgekommenen, so ungewöhnlich reichen Blütenentwicklung zusammen, dass die vorhandenen Betriebsmittel bei weitem nicht ausreichten, diese Blütenfülle in den sonst für die Destillation gültigen Mengenverhältnissen aufzuarbeiten. Um nun die in so ausserordentlich grossen Mengen eingesammelten Blüthen, die begreiflicherweise keine Aufbewahrung ertragen, nicht nutzlos verderben zu lassen, sahen sich die Bauern genöthigt, bedeutend grössere Mengen derselben als gewöhnlich, zur Beschickung der verfügbaren Kessel zu verwenden, so dass oft das anderthalbfache bis doppelte davon pro Destillation zur Verarbeitung genommen werden musste. Wenn damit auch der Zweck erreicht wurde, das vorhandene Blütenmaterial nach Möglichkeit auszunutzen, so liess es sich doch nicht vermeiden, dass die während der Destillation durch die Wasser- und Oeldämpfe in geringen Mengen immer mit übergerissenen harzigen Substanzen aus den Blütenkelchen in etwas reichlicherer Menge als sonst in das Destillat übergingen. Gerade diese minimalen harzigen Substanzen aber sind es, welche die Veranlassung dazu geben, dass bei den obengedachten Schwefelsäureproben eine klare, alkoholische Lösung nicht erzielt wird. Die Anwesenheit derselben gibt bei sonst völlig einwandfreier Beschaffenheit des Rosenöls die Ursache zu einer um so stärkeren Trübung, je mehr darin zufällig enthalten sind, ohne dass sie bei den verschwindend kleinen Mengen, in welchen sie überhaupt auftreten, auf die Güte und Feinheit des Productes irgend welchen nachtheiligen Einfluss auszuüben vermögen. Da nun die Geraniumöl-Schwefelsäure-Mischung bei

der Lösung in Alkohol eine starke Trübung erzeugt, so liegt in dem gleichen Verhalten dieser kleinen Harzparticelchen die Gefahr, auch wirklich ächtes Rosenöl als der Verfälschung mit Geraniumöl verdächtig anzusehen, sodass die genannten Schwefelsäure-Prüfungsmethoden für sich allein, ohne genaueste Beobachtung anderer wichtiger Merkmale keinen irgendwie verlässlichen Maasstab für die Güte der Waare abzugeben geeignet sind.

Eine Veränderung des Mengenverhältnisses, in welchem unter besonderen Witterungseinflüssen die Rosen zur Verarbeitung gelangen, gibt aber auch gleichzeitig Veranlassung zu Veränderungen der rein physikalischen Eigenschaften des Rosenöls, indem insbesondere der Stearoptengehalt desselben dadurch beeinflusst wird, der sowohl im specifischen Gewicht und Erstarrungspunkte, als auch im Grade des Lichtbrechungsvermögens seinen Ausdruck findet. Somit vermögen derartige, anscheinend völlig nebensächliche und belanglose Veränderungen in der Behandlung der Rosenblüthen die Veranlassung zu geben, dass die allgemein für ächtes Rosenöl gültigen charakteristischen Merkmale keineswegs jederzeit zutreffen. Aus diesem Grunde muss auch ausdrücklich festgestellt werden, dass namentlich dem Gefrierpunkte, der heute noch immer vielfach als besonders wichtig für die Beurtheilung des Werthes einer Waare gilt, die Bedeutung nicht beigelegt werden darf, die er in ungerechtfertigtem Maasse besitzt. Dieselbe stützt sich auf die Annahme, dass stark frierendes, also sehr stearoptenreiches Rosenöl weniger leicht mit dem bekanntlich nicht gefrierbaren Geraniumöle gefälscht sein könne, als ein schwachgrädiges, und da dieser bei den Consumenten weit verbreiteten Anschauung zufolge von den Grosshändlern und Exporteuren beim Einkaufe für stark frierende Oele zumeist höhere Preise bewilligt werden, als für schwachgrädige, so ist es leicht erklärlich, dass für den bulgarischen Bauer besondere Veranlassung gegeben ist, möglichst stearoptenreiches, also gesuchteres und besser bezahltes Oel hervorzubringen, was vielfach auf Kosten der Feinheit und Lieblichkeit des Geruches geschieht. Das stark frierende, stearoptenreichere Oel dient indessen nur scheinbar den Interessen des Verbrauchers, da bekanntlich das reine Stearopten ein vollkommen geruchloser Körper ist, der als solcher einen werthlosen Bestandtheil des Rosenöls ausmacht. Der Träger des Geruches ist ausschliesslich nur das Elaeopten oder Rhodinol, und je weniger ein zur Verwendung gelangendes Rosenöl an Stearopten enthält, um so befriedigender und er-

giebiger müssen die in der Fabrikation feinerer Parfümerien erzielten Resultate für den Fabrikanten sein. Damit ist auf's Unwiderleglichste erwiesen, dass es für denselben einen geschäftlichen Nachtheil bedeutet, mit stark frierendem Rosenöle eine grosse Menge geruchlosen Stoffes in Gestalt von Stearopten neben dem einzig werthvollen Elaeoptene zu hohen Preisen mitzukaufen. Die Gefrierkraft der ächten, feinen, unverfälschten Waare schwankt aber keineswegs, wie es meistens in den Lehrbüchern, sowie in den Geschäftsberichten mancher von Sonderinteressen geleiteten Rosenölhändler angegeben wird, nur innerhalb der Grenzen von $14-16^{\circ}$ R., sondern dehnt sich sowohl aufwärts als abwärts steigend, bedeutend über dieselben aus, je nach den besonderen Umständen, welche während einer Destillationsperiode in Betracht kommen und die in Vorstehendem zur Genüge gekennzeichnet wurden.

Bei weitem wichtiger als der Erstarrungspunkt ist die genaue Feststellung des Lichtbrechungsvermögens. Allerdings ist auch dieses für ächtes Oel kein zu allen Zeiten und für alle Provenienzen durchaus gleichmässiges, doch lässt sich dasselbe bei der Untersuchung mit dem verbesserten Wild'schen Polaristrobometer im Durchschnitt mit $43^{\circ} 30'$ bei einer Temperatur von 24° R. = 30° C. feststellen.

Da dem gegenüber das zumeist zur Verfälschung des Rosenöls gebrauchte ostindische Geraniumöl unter den gleichen Temperaturverhältnissen nur eine Lichtbrechungsstärke von durchschnittlich $41^{\circ} 30'$ besitzt, so ist mit der grossen Differenz, welche sich somit im Verhalten dieser beiden Stoffe ergibt, immerhin die Möglichkeit gegeben, durch genau ausgeführte Beobachtungen, bei denen insbesondere die angegebene Temperatur sorgfältig eingehalten werden muss, nicht zu geringe Zusätze dieses Fälschungsmittels noch deutlich zu erkennen. Von nicht zu unterschätzendem Werthe ist ferner die gleichzeitige genaue Feststellung des specifischen Gewichtes. Wird dieselbe mit einem guten Präcisionsinstrumente, wie die Reimann'sche Wage zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, vorgenommen und hierbei eben so sorgfältig Bedacht auf die Einhaltung einer bestimmten Temperatur, also z. B. 24° R. = 30° C. genommen, so findet man dasselbe bei den verschiedenen, im Handel gebräuchlichen Sorten von Geraniumöl mit 0,8830 bis 0,8895. Das specifische Gewicht des Rosenöls ist natürlich abhängig von seinem mehr oder minder grossen Gehalte an Stearopten, welches bedeutend leichter als das reine Elaeopten oder Rhodinol ist. Die bisher bei zuverlässig ächten Rosenölen beobachteten specifischen

Gewichte bewegen sich bei der angegebenen Temperatur innerhalb der Grenzen von 0,8555 bis 0,8645. Etwa vorkommende grössere Abweichungen dürfen nach den bisher in grossem Umfange gemachten Erfahrungen als Anzeichen einer Verfälschung angenommen werden, sobald gleichzeitig auch die Brechung des Lichtes und die Erstarrungstemperatur auffallende Abweichungen von den angegebenen Grenzen aufweisen und die Schwefelsäureprobe eine besonders ungewöhnliche Färbung und Trübung ergibt. In erster Linie wird aber stets die sorgfältige Schulung des Geruchssinnes für die Beurtheilung der Güte des Rosenöls in Betracht kommen, und nur die Ergiebigkeit der Waare bei ihrer Verwendung wird den Consumenten davon völlig zu überzeugen im Stande sein, ob er nicht nur billig, sondern auch preiswürdig eingekauft hat.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Beiträge zur Kenntniss der Süd- und Süssweine.

Von

W. Fresenius.

Auf der 13. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie, die im August 1894 in Aschaffenburg stattfand, habe ich einen Vortrag über Süssweine gehalten ¹⁾, in welchem ich namentlich die Entwicklung der zuerst durch die List'schen Normen ²⁾ angeregten Frage der Beurtheilung der Süssweine auf Grund der chemischen Analyse besprochen habe.

Dieser Vortrag konnte selbstverständlich eine ganze Reihe von bei dieser Frage in Betracht kommenden Punkten nur streifen und bedarf deshalb in verschiedener Hinsicht der Ergänzung. Es gilt dies namentlich auch in Bezug auf die Kritik der in Vorschlag gebrachten Grenzwerte, die bisher stets ohne Mittheilung statistischer Grundlagen aufgestellt worden sind.

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie 1, 494.

²⁾ Bericht über die fünfte Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie S. 41 (Berlin, 1887, bei Julius Springer).