Das ätherische Bittermandelöl, besonders das aus Frankreich nach Deutschland kommende, wird nach Schimmel & Co.**) gegenwärtig sehr häufig mit dem weit billigeren künstlichen Oele verfälscht. Die Erkennung des letzteren basiren die Verfasser auf einen geringen Rückhalt desselben an gechlorten Producten, welche sich aus dem mittelst Benzylchlorids dargestellten künstlichen Oele nicht entfernen lassen. Der Nachweis dieser gechlorten Producte bietet einen absolut sicheren Anhalt zur Erkennung des Kunstproductes. Man verfährt hierbei folgendermaassen: In eine kleine Porzellanschale, welche in einer grösseren steht, wird ein fidibusartig zusammengefaltetes und mit dem zu untersuchenden Oele getränktes Stückchen Filtrirpapier gebracht und angezündet. Dann wird schnell ein bereit gehaltenes, innen mit destillirtem Wasser befeuchtetes Becherglas von 2 Liter Inhalt über die innere Schale gestülpt. Die Verbrennungsgase schlagen sich an den feuchten Wänden des Becherglases nieder und werden mit wenig destillirtem Wasser auf ein Filter gespült. Das Filtrat darf nach Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung, noch viel weniger einen Niederschlag von Chlorsilber geben. Reines Oel gibt so niemals eine Chlor-Reaction.

Einen Beitrag zur Prüfung des Cassia-Oeles hat Ed. Hirschsohn**) veröffentlicht. Nach dem Verfasser erfordert das Verfahren von Schimmel & Co.**) zu viel Substanz. Er gründet daher sein Verfahren nicht auf die Destillation, sondern hauptsächlich darauf, dass Cassia-Oel — ähnlich dem Ricinusöl — in Petroläther sich nur zum Theil löst, während die meisten ätherischen und fetten Oele, sowie das Kolophonium leicht aufgenommen werden. Aus seinen Versuchen glaubt Verfasser folgern zu dürfen, dass echtes Cassia-Oel folgenden Anforderungen entsprechen müsse:

1) Beim Schütteln des Oeles in einem graduirten Rohre mit dem dreifachen Volumen Petroläther von 0,650 specifischem Gewicht darf weder eine Verminderung noch eine Vermehrung des abgeschiedenen Oelvolumens eintreten. †) Findet eine Verminderung statt, so können andere ätherische oder fette Oele oder auch Harz und Kerosin zugegen

*) Bericht von Schimmel & Co., April 1890, S. 28.

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland 29, 225.

**) Diese Zeitschrift 29, 93.

†) Schimmel & Co. (siehe unten) fanden jedoch bei reinen, sowie verfälschten Oelen eine Volumänderung, wenn auch bei reinen Oelen eine etwas geringere; die Unterschiede waren für eine praktisch brauchbare Probe zu unbedeutend.

sein; bei einer Vermehrung des Volumens ist die Anwesenheit einer grösseren Menge Ricinusöl wahrscheinlich.

2) Die klare Petrolätherausschüttelung mit wirksamem Kupferoxyd oder besser Kupferoxydhydrat einige Minuten geschüttelt, darf kein grün oder blau gefärbtes Filtrat geben; ist dasselbe blau oder grün, so sind Kolophonium oder Copaivabalsam vorhanden.

3) Ein Volumen des zu prüfenden Oeles muss mit 3 Volumen 70procentigen Alkohols bei 15° eine klare oder nur opalisirende Lösung geben; ist diese trübe oder findet Abscheidung statt, so deutet dies auf Gegenwart von Petroleum oder von fremden ätherischen oder fetten Oelen oder von grösseren Mengen Kolophonium.

4) Die in 3 erhaltene Lösung des Oeles in 70procentigem Alkohol wird tropfenweise mit der Hälfte ihres Volumens einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von Bleiacetat in 70procentigem Alkohol versetzt. Hierbei darf sich kein Niederschlag bilden;*) die Entstehung eines solchen würde auf Anwesenheit von Kolophonium oder einem ähnlichen Harze schliessen lassen.

Die Handlung Schimmel & Co.**) hat ihre eben citirten Mittheilungen, betreffend Untersuchung des Cassia-Oeles, wesentlich vervollständigt durch Angabe ihres Verfahrens zur Bestimmung des Zimmtaldehyds, dessen Menge den Werth des Cassia-Oeles bedingt.

Zur Ausführung einer solchen Bestimmung werden 75 g Cassia-Oel in einer geräumigen Kochflasche mit 300 g einer siedend heissen, etwa 30procentigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron gemischt. Es scheidet sich sofort zimmtaldehydschwefligsaures Natron in Form eines zusammenbackenden Gerinnsels aus; man schüttelt kräftig um und lässt kurze Zeit stehen. (Bei aldehydreichen Oelen tritt fast stets beträchtliche Selbsterhitzung ein, welche eventuell durch Zugiessen von etwas kaltem Wasser gemässigt werden muss.) Alsdann setzt man ungefähr 200 g heisses Wasser hinzu und erwärmt das Ganze unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis die Verbindung des Aldehyds mit dem sauren schwefligsauren Natron vollständig in Lösung gegangen ist und die Nichtaldehyde als ölige Schicht auf der Lösung des Aldehydsalzes

*) Nach Schimmel & Co. könnte bei sehr alten, viel Zimmtsäure enthaltenden Oelen, wie sie freilich im Handel nicht vorkommen, Fällung von zimmtsaurem Bleioxyd eintreten. Für Oele des Handels ist diese Probe auch nach Schimmel sehr empfehlenswerth.

**) Bericht von Schimmel & Co. vom April und October 1890.

schwimmen. Man lässt nun abkühlen, schüttelt zweimal mit Aether aus, zuerst mit etwa 200 cc, dann mit 100 cc, vereinigt die, mittelst Scheidetrichter abgehobenen, ätherischen Auszüge der Nichtaldehyde und filtrirt dieselben in ein geräumiges, vorher gewogenes Becherglas, in welches man einen unten spiralartig gewundenen Platindraht einsetzt. Man verdampft nun den Aether möglichst schnell durch Einstellen des Becherglases in heisses Wasser. Sobald die rückständige Flüssigkeit beim Umschwenken nicht mehr aufschäumt, lässt man abkühlen und wägt. Hierauf bringt man das Becherglas von neuem 10 Minuten lang in das Wasserbad, wägt nach dem Abkühlen wiederum und fährt so fort, bis der Unterschied zweier Wägungen nicht mehr als höchstens 0,3 g beträgt; man nimmt alsdann die vorletzte Wägung als die richtige an.)*

Das so erhaltene Gewicht der Nichtaldehyde wird von dem des angewandten Cassia-Oeles abgezogen, die Differenz ergibt den Gehalt desselben an Zimmtaldehyd z. B.:

Angewandt 79,71 g Oel.

Erste Wägung des Glases nach Verjagung des Aethers	147,55 g
Zweite „	146,84 g
Dritte „	146,58 g
Tara des Becherglases	128,34 g
Brutto	146,84 g
Abzüglich Tara	128,34 g
Demnach Nichtaldehyde im Oel . .	18,50 g
Nach Procenten berechnet	23,1 %

100 — 23,1 = 76,9 % Zimmtaldehyd.

Befolgt man diese Vorschriften genau, so wird man bei zwei Controlbestimmungen meist nur Differenzen von wenigen Zehntel Procenten, selten bis 1 % erhalten.

Hierbei wird sämmtlicher Zimmtaldehyd in Zimmtaldehyd-schwefligsaures Natron übergeführt und dieses verwandelt sich unter Einwirkung der überschüssigen heissen Natriumbisulfidlösung vollständig in hydrozimmtaldehydsulfosaures Natron und in dessen Doppelsalz mit saurem schwefligsaurem Natron. Die beiden letztgenannten Salze sind in Wasser

*) Die Art und Weise der Verjagung des Aethers ist von grossem Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates. Die Nichtaldehyde sind zwar schwer flüchtig, aber sie sind flüchtig, man muss deshalb den Aether schnell abkochen und darf auch das Becherglas nicht länger im Bade stehen lassen, als zur Verdunstung des Aethers nöthig ist.

leicht löslich und sehr beständig. Die im Zimmtöl befindliche Zimmtsäure wird beim Erhitzen des Oeles mit saurem schwefligsaurem Natron gelöst, und zwar nach Salet unter Umwandlung in phenylsulfopropionsaures Natron. Letzteres bleibt in der wässrigen Lösung und entzieht sich daher der Bestimmung der Nichtaldehyde.*) Man muss daher die Zimmtsäure**) durch Ausschütteln des Oeles mit heisser Sodalösung bestimmen und ihre Menge derjenigen der gewogenen Nichtaldehyde zuzählen. Die anderen Bestandtheile des Cassia-Oeles, einschliesslich etwaiger Verfälschungen (Harz, Petroleum, fettes Oel u. s. w.), gehen mit den Nichtaldehyden leicht in die ätherische Lösung über und können daher durch Ausschütteln mit Aether vollständig von der wässrigen Lösung getrennt werden.

Für Zwecke des Handels haben dann Schimmel & Co. eine Modification ihres Verfahrens zur Bestimmung der Nichtaldehyde im Zimmtöl angegeben, welche vielleicht auch von Laien ausgeführt werden kann und — wenn sie auch nicht so genau ist — doch den grossen Vorzug besitzt, nur wenig Material zu erfordern. Zur Ausführung derselben bedarf man eines besonders für diesen Zweck hergestellten Kölbchens von ungefähr 100 cc Rauminhalt mit etwa 13 cm langem Halse von 8 mm innerer Weite, welcher bis zu 6 cc in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilt ist. Man misst nun mit Hülfe einer Pipette 10 cc des zu untersuchenden Oeles in das Kölbchen, füllt dasselbe bis $\frac{3}{4}$ mit einer etwa 30procentigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron***) (wie sie im Handel käuflich ist), schüttelt kräftig und stellt darauf das Kölbchen in das heisse Wasser eines Wasserbades bis (nach mehreren Stunden oder länger) das Gerinnsel völlig gelöst ist †) und auf der wässrigen Lösung nicht mehr ein Brei, sondern mit scharfer Begrenzung gegen die Salzlösung ein klares Oel schwimmt. Das Fläschchen wird nun aus dem Wasserbade genommen,

*) Die Nichtaldehyde bestehen bei reinem Oel vorzugsweise aus Essigsäure-Zimmtäther.

**) In einem sehr alten Oel wurde noch nicht 1% Zimmtsäure gefunden. Der durch dieselbe verursachte Fehler ist daher nur ein sehr geringer.

***) Ist dieselbe trübe, so muss sie filtrirt werden.

†) Will das Gerinnsel selbst nach eintägigem Erhitzen in kochendem Wasser sich nicht lösen, so ist eine sehr starke Verfälschung des Cassia-Oeles mit einem festen Harze anzunehmen. In diesem Falle lässt sich die Bestimmung nicht ausführen. Bei den mit Harz und zugleich mit Mineralöl verfälschten Oelen (eine Verfälschung, welche zur Zeit meist beobachtet wird) sind die abgeschiedenen Nichtaldehyde bei einem Harzzusatz bis 30% noch flüssig.

nach dem Erkalten mit schwefligsaurer Natronlösung*) gefüllt, zuletzt vorsichtig Tropfen für Tropfen, bis das Oel gänzlich in den Flaschenhals gestiegen ist, und mit Hülfe der Theilung des letzteren sein Volumen, also das Volumen der Nichtaldehyde, abgelesen werden kann. Da das specifische Gewicht der Nichtaldehyde im Cassia-Oel (1,060 bei 20° C.) mit dem des Cassia-Oeles (1,059—1,061 bei 20° C.) nahezu übereinstimmt, so kann man ohne grossen Fehler die abgelesenen Volumprocente auch als Gewichtsprocente gelten lassen. Als Ergebniss sollte immer nur das Mittel aus verschiedenen Bestimmungen genommen werden.

Die Verfasser halten bei einem Zimmtaldehydgehalte von weniger als 70%**) die Ausführung* der früher von ihnen beschriebenen Destillationsmethode zur Untersuchung auf Harz für unumgänglich. Beträgt der bei 290° verbleibende Destillationsrückstand über 10% des Oeles, so hat dasselbe einen fremden Zusatz erhalten, und zwar von festem Harz, wenn der Rückstand fest ist, von fetten Oelen oder anderen Flüssigkeiten, wenn er nach dem Erkalten flüssig bleibt.

Die Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenwaaren hat Alex. Köbrich***) ausgeführt, indem er die zu untersuchenden Waaren in eine mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Salpetersäure von 1,180 specifischem Gewicht legte. Die Lösung des Nickelüberzuges erfolgte sofort und war vollendet, als das Eisen überall zum Vorschein gekommen war. Die Eisenwaaren wurden sodann herausgenommen und abgespült, die salpetersaure Lösung mit Salzsäure versetzt und zur Oxydirung des Eisenoxydulsalzes erwärmt. Die oxydirte Lösung wurde mit Salmiak und Ammoniak im Ueberschuss versetzt, das Gemisch bei Digestionswärme eine Stunde lang stehen gelassen, von dem abgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrirt, letzteres nochmals gelöst, mit Salmiak und Ammoniak digerirt, und das abgeschiedene Eisenoxyd auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak so lange nachgewaschen, bis eine Probe mit Schwefelammonium sich nicht mehr bräunte. Die vereinigten Filtrate wurden mit Schwefelammonium versetzt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, das abgeschiedene Schwefelnickel in Salpetersalzsäure gelöst, die Lösung

*) Oder mit nahezu gesättigter Kochsalzlösung, jedenfalls nicht mit Wasser, da sonst das specifisch schwere Oel sich nicht an der Oberfläche absetzen würde.

**) Gutes Cassia-Oel sollte mindestens 75% Zimmtaldehyd enthalten, andernfalls ist es, wo nicht verfälscht, so doch minderwerthig.

***) Chemiker-Zeitung 10, 747.