

1,52 Proc. erhöht. Eine Probe aus dem Jahre 1892, welche sich in einem nicht ganz gefüllten Fläschchen befand, hatte etwas von der Intensität seiner Farbe eingebüsst und seine Acidität hatte sich von 1,61 auf 2,25 Proc. vermehrt.

Es bleibt uns noch übrig, einen Blick auf die chemische Zusammensetzung des Kernöls zu werfen und sie mit der des Olivenöls zu vergleichen, um festzustellen, ob sich nach dieser Richtung hin vielleicht eine grössere Verschiedenheit geltend macht.

Über die Zusammensetzung des Olivenöls besitzen wir schöne Untersuchungen von Hazura. Nach ihm besteht dasselbe aus 28 Proc. Glycerin der festen, gesättigten Säuren, aus 67 Proc. Olein und 5 Proc. Glycerid der Linolensäure. Nach Benedikt sind von festen, gesättigten Säuren die Stearin-, die Palmitin- und geringe Mengen der Arachinsäure vertreten.

Nach den Methoden der oben genannten Autoren wurde das Kernöl der Oliven untersucht. Aus den mit Äther ausgezogenen Bleiseifen wurden mit Schwefelsäure 9,7 Proc. feste, gesättigte Fettsäuren befreit und die einzelnen Bestandtheile des Gemisches durch fractionirte Krystallisation isolirt. Es konnte Stearin- und Palmitinsäure nachgewiesen werden, dagegen war Arachinsäure nicht festzustellen. Da der Schmelzpunkt des Säuregemisches $56,3^{\circ}$ ist, so kann man nach der Schmelzpunktstabelle von Heintz auf das Vorhandensein von 40 Proc. Stearinsäure und 60 Proc. Palmitinsäure in der Mischung schliessen. Dies stimmt auch mit dem Moleculargewicht des Gemisches überein, das bei einer Säurezahl von 211 sich auf 265,9 berechnet. Für ein Gemisch von 40 Proc. Stearinsäure und 60 Proc. Palmitinsäure musste es 267,2 sein.

Die ätherlöslichen Bleiseifen wurden nach den Vorschriften Hazura's behandelt. Von den mit Permanganat oxydirten Säuren löste sich ein grosser Theil in Äther. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde ein rein weisses Product erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus rhombischen Täfelchen mit 2 gegenüberliegenden abgestumpften Ecken bestehend erwies. Die Säurezahl wurde zu 180,5 bestimmt, woraus sich das Moleculargewicht zu 310,8 berechnet. Der Schmelzpunkt lag bei 134° , der Erstarrungspunkt bei 119° . Alle diese Resultate stimmen mit den Constanten überein, welche von Hazura für die Dioxystearinsäure gefunden sind. Der in Äther unlösliche Rest der oxydirten flüssigen Säuren wurde mit kochendem Wasser behandelt und so eine geringe Menge

einer Substanz erhalten, die beim Umkrystallisiren kleine seidenglänzende Nadeln ergab. Leider liess sich bei der geringen Quantität des Materials nur der Schmelzpunkt bestimmen, der bei 175° liegt. Diese Daten lassen darauf schliessen, dass Sativinsäure vorliegt. Irgend ein anderes Oxydationsproduct einer flüssigen Säure liess sich nicht feststellen. Es ist also erwiesen, dass im Kernöl die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolensäure vorhanden sind.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass das Olivenkernöl aus denselben Stoffen zusammengesetzt ist wie das Olivenöl, wenn man von der Arachinsäure absieht. Allerdings sind die quantitativen Verhältnisse etwas andere. Im Kernöl treten die Glyceride der festen, gesättigten Säuren gegen das Olein zurück, welches auch das Glycerid der Linolensäure zurückdrängt. Letzteres erhellt auch aus der Jodzahl, welche anderenfalls beträchtlich höher sein müsste.

Zum Schluss sei es uns vergönnt, die Ergebnisse vorstehender Zeilen kurz zusammenzufassen.

I. Die bisher dem Kernöl zugeschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind dem Bagassenöl eigen.

II. Das Kernöl steht in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften dem Olivenöl sehr nahe.

III. Es ist ebenso haltbar wie das Olivenöl, vorausgesetzt, dass die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beim Aufbewahren beobachtet werden.

IV. Es kann daher, ohne Complicationen befürchten zu müssen, dem Olivenöl beige-mischt sein und man kann folglich die Oliven mit den Kernen zermahlen.

Landwirthsch. Versuchsstation Lissabon.

Methode

zum Nachweise von Baumwollsamens-, Sesam- und Arachisöl im Olivenöle.

Von

Dr. M. Tortelli und R. Ruggeri.

(Mitth. a. d. Labor. Chimico compart. delle Gabelle, Genua.)

In einer früheren Abhandlung haben die Verfasser eine Methode auseinandergesetzt, um mit Sicherheit zu bestimmen, ob ein Olivenöl oder ein anderes essbares Öl Baumwollsamensöl enthält¹⁾. In dem vorliegenden

¹⁾ S. Zeits. f. angew. Chemie Heft 20, 1898.

Aufsätze zeigen sie, dass eben diese Methode, wenn sie zweckmässig modificirt ist, vermittels einer einzigen Operation festzustellen erlaubt, ob ein Olivenöl mit Cotton-, Sesam- oder Arachisöl verfälscht ist, selbst wenn diese Öle nur in sehr geringen Mengen zugesetzt sind²⁾. Die zur Auffindung des Cottonöles in Mischungen am besten geeigneten Methoden kritisiren die Verfasser in den früheren Abhandlungen. Zum Nachweise des Sesamöls ist die Baudouin'sche Reaction die bekannteste und geeignetste, weil sie von einem besonderen Bestandtheile des Sesamöls ausgeht. Jedoch ist auch diese, wie alle übrigen direct für die Öle bestimmten Reactionen nicht ganz frei von Übelständen. Ja man findet nicht selten echte Olivenöle, die mit Salzsäure in Verbindung mit Zucker oder Furfurol behandelt, eine Roth- oder Rosafärbung geben, welche dem Anscheine nach mit der vom Sesamöl hergebrachten identisch ist, so dass dieselben aus diesem Grunde für verfälscht gehalten haben und noch gelten.

Zum Nachweis des Arachisöls gibt es keine Farbenreactionen, die sicher genannt werden könnten. Da auch die Constanten, wie Dichte, Jodzahl, Erhitzungsgrad und Brechungsindex, sich wenig über diejenigen des Olivenöles erheben, so weisen sie das Erdnussöl nur dann nach, wenn dasselbe in bedeutender Menge zugesetzt ist. Die auf den Niederschlag des arachinsäuren Kalis gegründeten Proben ergeben allerdings ein weit besseres Resultat; aber auch diese sind nicht empfindlich genug und erlauben niemals eine auch nur annähernde Abschätzung der Quantität. Es bleibt also als sicheres Mittel nur das von Renard angedeutete, d. h. die Trennung der Arachinsäure oder, wie die Verfasser genauer beweisen, die Abscheidung der fetten Säuren von der Formel $C_n H_{2n} O_2$ und hohem Schmelzpunkt, welche die einzigen bisher bekannten charakteristischen Bestandtheile des Arachisöles bilden.

Nun haben die Verfasser bei dem Studium der Methode, die ihnen zum Nachweise des Cottonöles gedient hat, festgestellt, dass in die fetten flüssigen Säuren, die sie darstellen, nicht nur die ganze besondere Substanz des Baumwollöles, die Silbernitrat zu reduciren vermag, übergeht, sondern dass in dieselben auch die ganze dem Sesamöl eigenthümliche Substanz, welche Salzsäure in Gegenwart von Zucker oder Furfurol färbt, übergeht, während die Substanzen des Olivenöls, welche die Sesamreaction simuliren, nicht übergehen. Folg-

lich verhelfen dieselben flüssigen Fettsäuren, welche erlauben, die Gegenwart von Cottonöl zu erkennen, ebenfalls mit voller Sicherheit dazu, ob Sesamöl vorhanden ist oder nicht. Ja, noch mehr: die festen Fettsäuren, die bei dieser Untersuchung zurückbleiben, enthalten die ganzen Fettsäuren $C_n H_{2n} O_2$, welche sich im Arachisöl der Gemische befanden. Diese stehen also zu ihrer Verfügung, um auf eine weitaus einfachere, schnellere und empfindlichere Weise als bisher das Vorhandensein auch dieses dritten Öles nachzuweisen und zugleich seine Quantität mit Genauigkeit abzuschätzen. Die Methode ist folgende.

Man giesst 20 g Öl in ein Kölbchen von 250 cc Inhalt und nachdem man 50 cc alkoholische Kalilauge (dargestellt aus 120 g $K H O$ und 1000 cc Alkohol von 90°) hinzugefügt hat, schliesst man den Kolben mit einem Kork, durch den ein 70 cm langes Glasrohr geht; darauf stellt man es auf ein siedendes Wasserbad. Nachdem die Verseifung stattgefunden hat, nimmt man das Kölbchen und giesst in dasselbe 3 Tropfen Phenolphthalein und darauf soviel Tropfen 10 proc. Essigsäure, um die Flüssigkeit genau zu neutralisiren. Hierauf verwandelt man die Kaliseife in Bleiseife. Zu diesem Zwecke legt man in einen Erlenmeyerkolben von 500 cc Inhalt 200 cc einer Lösung von 10 proc. neutralem Bleiacetat und 100 cc destillirtem Wasser und erwärmt. Sobald die Flüssigkeit siedet, giesst man den ganzen Inhalt des Kölbchens hinein, in dünnem Strahle, indem man die siedende Flüssigkeit immer gut schüttelt. Dann legt man das letztere in fließendes Wasser und lässt es unter fortwährendem Schütteln 10 Minuten lang darin. Auf diese Weise lagert sich alle Bleiseife an den Wänden und auf dem Boden des Kolbens ab, und die Flüssigkeit wird klar. Diese Flüssigkeit wird dann abgossen und die Bleiseife 3 mal mit heissem Wasser (70 bis 80°) gewaschen. Dann kühlt man das Glas ab, und nachdem man die wenigen dicken Wassertropfen gut abgelassen hat, die an der Seife hängen, giesst man in den Erlenmeyerkolben ungefähr 220 cc Äther. Man schüttelt, um den grössten Theil der Seife von dem Gefässe abzulösen, und verbindet den Kolben mit einem kleinen Rückflusskühler. Darauf erwärmt man mässig 20 Minuten lang, während welcher Zeit man darauf Acht gibt, von Zeit zu Zeit den Kolben zu schütteln, um alle Seife völlig vom Glase loszulösen. Nachdem dies geschehen, legt man den Erlenmeyerkolben wieder $\frac{1}{2}$ Stunde lang in fließendes Wasser. Auf diese Art setzt sich die ganze Bleiseife der festen Fett-

²⁾ Vgl. Chemikerztg. 1898, No. 60.

säure in Pulverform am Boden ab, während die Ätherlösung sich abscheidet und klar wird. Diese Lösung wird in einen Scheidetrichter filtrirt, wobei man darauf achten muss, dass so wenig Seife als möglich in den Trichter fällt. Dieses Filter wird bedeckt und bei Seite gestellt. Nun giesst man aufs Neue 100 cc Äther in den Erlenmeyerkolben, wiederholt die Erwärmung 20 Minuten lang und stellt ihn dann wieder in fließendes Wasser, worin man ihn verkorkt stehen lässt, um nachher die Arachinsäure darin zu ermitteln.

Inzwischen sucht man das Baumwollsamens- und das Sesamöl. Zu diesem Zwecke fügt man zu der im Scheidetrichter befindlichen Ätherlösung 150 cc 20proc. Salzsäure hinzu und schüttelt stark, lässt abstehen und darauf den ganzen wässerigen Absatz, zusammen mit dem Bleichlorid, welches sich gebildet hat, abfließen. Dann wiederholt man dasselbe Verfahren mit 100 cc 20 proc. Salzsäure. Auf diese Weise wird alles Bleichlorid entfernt. Hierauf wäscht man die Ätherlösung 2 mal mit je 150 cc destillirtem Wasser und hierauf wird diese Ätherlösung filtrirt. Man destillirt und gewinnt so 15 bis 18 cc flüssige Fettsäuren, in welchen sich die ganze reducirende Substanz, die für das Cottonöl charakteristisch ist, und der ganze dem Sesamöl eigenthümliche Farbstoff aufgelöst befindet. Diese sucht man sofort auf.

In eine Proberöhre werden 10 cc reiner Alkohol von 90° gebracht; dazu fügt man 1 cc wässrige Lösung von 5 proc. Silbernitrat und giesst 5 oder 6 cc flüssige Fettsäuren, die gerade dargestellt sind, hinzu. Hierauf mischt man gut und taucht dann das Röhrchen in ein Wasserbad von 70 bis 80°. Wenn nun das untersuchte Öl keine Spur von Cottonöl enthält, so bleibt die Flüssigkeit unverändert, d. h. völlig klar und mit ihrer natürlichen strohgelben Farbe, auch nach einer Viertelstunde, ja mehreren Stunden, nachdem sie ins Wasser von 70 bis 80° gelegt worden war. Wenn sie dagegen Cottonöl, auch nur in ganz geringer Quantität, enthält, so beginnt die Reduction sofort und vollzieht und beendet sich schnell in der eigenthümlichen und charakteristischen Weise, die die Verfasser in dem früheren Aufsätze beschrieben haben.

Hierauf giesst man in eine andere Proberöhre 2 Tropfen Furfurolösung (1 g Furfurol in 100 cc Alkohol von 95° gelöst). Dazu fügt man zunächst 5 oder 6 cc der übriggebliebenen flüssigen Fettsäuren und dann ungefähr ebenso viel concentrirte Salzsäure und schüttelt behutsam. Wenn das unter-

suchte Öl Sesamöl enthält, so färbt sich die Säure alsbald carmoisinroth intensiver. Es genügt, dass sich auch nur 1 Proc. Sesamöl darin befindet, damit die Rothfärbung ganz evident hervortritt. Andererseits sind nun alle Zweifel, die man in Betreff der directen Einwirkung auf das Öl haben kann, beseitigt, weil die Salzsäure durch kein anderes Öl gefärbt wird. Hiernach können Verf. behaupten, dass ihre Probe auch für das Sesamöl entscheidend ist.

Jetzt kommen sie zum Arachisöl. Man giesst den ganzen Inhalt des Erlenmeyerkolbens, der in kaltem Wasser stand, auf das bei Seite gestellte Filter. Hierauf wäscht man mit Äther, bis der filtrirte Äther keinen merklichen Rückstand bei der Verdampfung übrig lässt. Nachher durchbohrt man das Filter und lässt den ganzen Inhalt in einen Scheidetrichter fallen. Hier fügt man weiteren Äther hinzu, bis man davon ungefähr 220 cc hat. Ferner behandelt man mit 20 proc. Salzsäure und wäscht dann mit Wasser, um alle reinen festen Fettsäuren zu gewinnen, ganz in derselben Weise, in welcher zur Darstellung bei freien flüssigen Fettsäuren verfahren wurde. Die ätherische Lösung wird filtrirt; der Scheidetrichter und das Filter werden mit Äther gewaschen, und dann destillirt man den Äther vollständig in ein Kölbchen, und fügt 100 cc Alkohol von 90° nebst einem Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu. Man schliesst mit einem Stöpsel, durch den ein Thermometer geht, erhitzt auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 60°, bis man eine völlig klare Lösung erhalten hat. Hierauf nimmt man den Kolben aus dem Wasserbade heraus und man sieht nun, wenn das geprüfte Öl Arachisöl enthält, dass, sobald die Temperatur genügend weit gesunken ist, sich sehr feine silberglänzende Nadeln niederschlagen, die sich schnell büschelförmig anordnen (Lignocerin säure), zusammen mit einer reichlichen Menge sehr dünner, leuchtender Blättchen vom reinsten Perlmutterglanz (Arachinsäure). Dieser Niederschlag ist für die Gegenwart des Arachisöls durchaus charakteristisch, denn er tritt immer und ganz evident auf, auch wenn das Arachisöl weniger als 5 Proc. von dem Gemische ausmacht, während kein anderes Öl unter denselben Umständen einen krystallinischen Niederschlag hervorbringt. Ja, noch mehr: dieser krystallinische Niederschlag beginnt sich regelmässig bei einer Temperatur abzuschneiden, die eine Function des Gehaltes an Lignocerin- und Arachinsäure ist; so dass diese Temperatur, bei welcher die Abscheidung beginnt, den Gehalt der Mischung

an Arachisöl annähernd bis auf 5 Proc. ableiten kann¹⁾).

Für eine genaue Bestimmung verfährt man folgendermaassen: Man filtrirt den aus dem Alkohol erhaltenen Niederschlag, sobald die Fällung vollendet ist, d. h. bei einer Temperatur von 10 bis 20°, etwa

einer gegebenen Grenze mit dem Wechseln der Quantität. Und deshalb bilden die Verf. vermittels Experimente eine complete Tabelle der Lösung des genannten Gemisches (vgl. Chemzg. l. c.), aus welcher sich für die Praxis ergibt, sich an folgende Löslichkeitscoefficienten halten zu können:

	100 cc 90° Alkohol lösen bei		
	T = 15°	T = 17,5°	T = 20°
1. Von einer Menge der bei 74 bis 75,5° schmelzenden Säuren, die zwischen 2,7 und 0,5 g enthalten ist	0,070 g	0,080 g	0,090 g
2. Von einer Menge, die zwischen 0,47 und 0,17 g enthalten ist	0,050	0,060	0,070
3. Von einer 0,11 g gleichen oder geringeren Menge	0,033	0,040	0,045

3 Stunden nach ihrem Beginn; man schüttelt; man wäscht zuerst mit 30 cc Alkohol von 90°, jedes Mal mit 10 cc, und dann mehrmals mit Alkohol von 70°. Hierauf folgt eine zweite Krystallisation. Man löst, auf dem Filter selbst, in siedendem absoluten Alkohol auf, indem man das Filtrat in einem Kölbchen sammelt. Man destillirt und in den Rückstand des Kölbchens werden 100 cc Alkohol von 90° gegossen. Man erhitzt bis auf 60°, indem man einen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure hinzufügt. Ist die Flüssigkeit völlig klar geworden, so lässt man aufs neue krystallisiren. Drei Stunden nachher filtrirt man, wäscht 2 oder 3 mal mit je 10 cc Alkohol von 90°, und fährt dann fort mit Alkohol von 70° zu waschen, bis dieser beim Verdampfen keinen merklichen Rückstand mehr übrig lässt. Hierauf löst man in siedendem absolutem Alkohol auf, indem man das Filtrat auf einer kleinen tarirten Schale sammelt. Jetzt lässt man den Alkohol verdampfen und trocknet eine Stunde lang bei 100°, und schliesslich bestimmt man den Schmelzpunkt der gewogenen Säuren.

Verfährt man auf diese Weise, so erhält man stets ein Gemisch reiner Arachin- und Lignocerinsäure, das zwischen 74° und 75,5° schmilzt und aus dessen Gewicht die genaue Quantität des im untersuchten Öl vorhandenen Arachisöls leicht abzuleiten ist.

In der That zeigen die Verfasser: 1. dass die im Handel befindlichen Arachisöle eine Mischung von Säuren der Reihe C_nH_{2n}O₂, die zwischen 74° und 75,5° schmilzt, eine durchschnittliche Quantität von 4,80 Proc. enthält; 2. dass die Löslichkeit dieser Mischung von Arachin- und Lignocerinsäuren in Alkohol von 90° wechselt nicht nur als die Temperatur, sondern auch innerhalb

Wägt man demnach die genannten reinen Säuren und fügt die durch den Alkohol von 90° aufgelöste Quantität hinzu, so hat man die Quantität von diesen Säuren, die in 20 g des geprüften Öles enthalten war. Diese Menge zuerst multiplicirt mit 5, um sie auf 100 g zu bringen, und dann durch 0,048 dividirt, wird uns schliesslich die Menge des vorhandenen Arachisöls geben.

Die Verfasser haben diese ihre Methode durch eine Reihe von Gemischen von Arachisöl mit Oliven-, Sesam-, Raps-, Baumwollsamensamen- und Maisöl geprüft und ist es ihnen gelungen, in jedem einzelnen Falle mit voller Sicherheit das Vorhandensein des Arachisöles festzustellen, und auch die genaue Quantität anzugeben, selbst wenn das Arachisöl nur in einer Menge von unter 5 Proc. vorhanden war, und welcher Art und Menge die zu untersuchenden Gemische von Ölen auch waren.

Über die Beobachtung des Flüssigkeitsstandes in durchsichtigen, kreiscylindrischen Röhren an Marken auf der Aussenseite der Wandung.

Von

J. Bergmann.

Den Anlass zu dieser Mittheilung gibt die Beschreibung einer Meniskuseinstellungsblende. In einer durchsichtigen, kreiscylindrischen Röhre sei der Stand einer Flüssigkeit von wässriger Beschaffenheit abzulesen unter den Bedingungen, dass für die Höhe der Flüssigkeitssäule die Beobachtung einer Einstellung auf eine Marke auf der Aussen-

¹⁾ Lösung in 100 cc Alkohol von 90° bei ungefähr 60° T. Temperatur bei welcher die Abscheid. beginnt . . . 35—38° 31—33° 28—30° 25—26° 22—24° 20,5—21,5° 18—20° 16—17° Die in der Mischung vorhand. Menge von Arachisöl in Proc. 100 60 50 40 30 20 10 5