

ungefähr auf Höhe des rectificirten Spiritus stellt.

Eine solche Probe ist von dem Herrn Stadtchemiker Schmelck, Christiania, mit nachstehendem Resultate analysirt:

Das Laboratorium des Stadtchemikers.

Christiania, den 2. October 1896.

Die Art der Probe.

Eine Probe von Spiritus, aus Sägespänen dargestellt, von E. Simonsen, Christiania, eingeliefert.

Resultate der Untersuchung:

Spec. Gewicht 15°	0,8936
Alkohol	90,21 Vol.-Proc.
Feste Substanz	keine Spur
Methylalkohol	Spur
Fuselöl	keine Spur
Aldehyd	Spur
Furfurol	Spur
Ester	Spur
Freie Säure	Spur
Ätherische Öle	keine Spur

Der untersuchte Spiritus war ganz farblos und hatte einen angenehmen Geruch. Ungeachtet dass die Probe nicht durch Rectification gereinigt war und dieselbe der Darstellung nach als Rohspiritus zu betrachten ist, sind die darin befindlichen fremden Körper nur in so kleinen Quantitäten vorhanden, dass die Probe darauf Anspruch machen kann, mit den gewöhnlichen gereinigten Sorten classificirt zu werden. Durch eine nachfolgende Rectification in modernen Apparaten wird sie sicher von den erwähnten Unreinigkeiten befreit werden.

L. Schmelck.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen, auch hierdurch den Herren Gebrüdern H. und C. Bache-Wiig, die bereitwillig mit bedeutendem Geldaufwand die beschriebenen kostspieligen Versuche zu Stande gebracht haben, meinen besten Dank abzustatten. Gleichfalls sage ich auch Herrn Ingenieur Langberg für seine Arbeit bei der Durchführung der beschriebenen Versuche meinen herzlichsten Dank.

Über das Curcasöl.

Von

Dr. Otto Klein.

Dieses Öl, welches auch die Namen Purgirussöl und Purgueiraöl trägt, wird aus den Samen von *Jatropha Curcas* gewonnen, welche in ihrer Form grosse Ähnlichkeit mit denen des *Ricinus*strauches haben. Die Pflanze erreicht eine Höhe von 3 bis 4 m und ist nicht sehr anspruchsvoll in der Wahl der Bodenart. Man cultivirt sie in allen portugiesischen Colonien, besonders aber auf den Cap-Verdischen Inseln. Die Gesamtproduction Portugals beträgt etwa 20000 t,

von denen 12 bis 15000 auf die genannten Inseln fallen. Etwa 12000 werden nach Lissabon verschifft. Leider sind keine genauen Angaben hierüber zu erhalten, da in den Tabellen der Zollbehörde die Purgirüsse mit der Koprak zusammengehen. Doch ist der Verbrauch der letzteren nicht so gross, so dass die angegebene Ziffer der Wahrheit ziemlich nahe kommen wird. Zwei Fabriken beschäftigen sich in Lissabon mit der Pressung des Öls. Die zerkleinerten Samen werden in liegenden hydraulischen Pressen heiss gepresst. Das so erhaltene Öl wird als Schmieröl, zur Beleuchtung und zur Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet. Die Pressrückstände sind ein gesuchtes Düngemittel, welches mit hohen Preisen bezahlt wird.

Um die Eigenschaften des Curcasöles festzustellen, benutzten wir sowohl Öle, welche in der hiesigen Versuchsstation aus Nüssen hergestellt wurden, die uns eine der Fabriken bereitwilligst zur Verfügung gestellt hatte, als auch Producte aus dem Handel. Wir pressten die zerkleinerten Samen mit einer kleinen hydraulischen Presse kalt und nach Anfeuchten der Masse mit heissem Wasser noch einmal. Eine andere Portion wurde mit Äthyläther ausgezogen. No. 1 und 2 wurden i. J. 1894 hergestellt, während die anderen Muster aus d. J. 1898 stammen. Bei der Analyse sind die üblichen Methoden zur Anwendung gekommen, wie sie in Benedikt's „Analyse der Fette und Wachsarten“ beschrieben sind. Die flüchtigen Säuren sind in 10 g Öl bestimmt. Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der Analyse.

Tabelle I.

	Kalt gepresst	Heiss gepresst	Kalt gepresst	Extrahirt mit Äthyl- äther	Handelsöl heiss gepresst
Spec. Gewicht	921,0	924,0	919,9	920,7	920,8
Brechungscoefficient bei 25°	1,4686	1,4689	1,4687	1,4687	1,4681
Jodzahl	109,8	109,1	110,4	109,1	107,9
Verseifungszahl	203,5	203,6	197,5	197,0	198,1
Freie Säure	4,96	4,65	0,83	0,57	0,68
Flüchtige Säure	7,10	5,5			

Das Öl ist gelblich gefärbt mit einem röthlichen Stich. Die Tiefe der Färbung hängt von der Stärke der Pressung und dem dabei angewendeten Hitzegrade ab. Es besitzt einen specifischen Geruch, den man nicht leicht mit dem eines andern Öles wechseln kann.

Das specifische Gewicht schwankt, wenn wir von No. 2 absehen, zwischen 919,9 und 921,0. No. 2 zeigt überhaupt Abweichungen von den anderen Mustern, was wohl durch

die Anwendung des heissen Wassers bei der Pressung seine Erklärung findet.

Der Brechungsexponent liegt zwischen 1,4681 und 1,4689. Die Jodzahl ist ziemlich constant, da nur ein Schwanken zwischen 107,9 und 110,4 zu bemerken ist. Für die Verseifungszahl liegen die Grenzen zwischen 197 und 203,6, wobei No. 1 und 2 die höheren Werthe aufweisen, was seine Erklärung in der grösseren Menge freier Säure findet.

Bei der Bestimmung der Acetylzahl wurde nach der Vorschrift von Benedikt und Ulzer verfahren und die Muster 3 und 4 untersucht.

Tabelle II.

	Kalt gepresst	Extrahirt
Acetylsäurezahl	183,8	172,0
Acetylverseifungszahl	218,5	227,7
Acetylzahl	34,7	51,7

Da die gefundenen Zahlen 34,7 bez. 51,7 ziemlich hoch schienen und andererseits die gegen die Benedikt-Ulzer'sche Methode erhobenen Vorwürfe nicht unbegründet scheinen, so wurde ein zweiter Versuch nach dem von Lewkowitsch vorgeschlagenen Verfahren gemacht.

Das Öl wurde acetylirt, gewaschen und getrocknet. Dann wurden 5 g mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Seife mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt. Die Säuren wurden im Wasserdampfstrom destillirt.

Es wurden so die Zahlen 17,6 und 25,3 erhalten. Dieser beträchtliche Unterschied zwischen den Ergebnissen der ersten Methode und denen der letzteren lässt sich wohl nur aus der Bildung von Oxyssäuren bei der Darstellung der Fettsäuren erklären.

Die Schmelzpunkte der fetten Säuren des Curcasöls wurden im Capillarrohr bestimmt und stellen sich für No. 1 und 2 auf $29,5^\circ$ bez. $30,5^\circ$, während als Erstarrungspunkte $25,75^\circ$ bez. $26,5^\circ$ beobachtet wurden.

Die Untersuchung mit dem Spectralapparat führte zu keinem Resultat, da irgend welche Absorption nicht wahrnehmbar war. Auch eine merkbare Drehung der Lichtstrahlen liess sich nicht constatiren.

Die Löslichkeit gegen Alkohol wurde in der Weise geprüft, dass 10 g des Öles in einem Ballon von 100 cc abgewogen wurden und man dann mit Alkohol auffüllte. Nach häufigem und anhaltendem Schütteln liess man bis zum nächsten Tage absitzen und verdampfte 25 cc der filtrirten Öllösung im Wägegias. Es ergab sich, dass 24,12 Proc. löslich sind.

In Eisessig ist das Öl nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme löslich.

Die Viscosität des Öles wurde im Engler'schen Apparat bei der Temperatur von 20° zu 9,45 ermittelt, so dass sich das Curcasöl zwischen rohes Rapsöl und Olivenöl stellt, welchen nach Künkler die Werthe 9,03 bez. 10,3 zukommen.

Das Phytosterin wurde nach der von A. Bömer¹⁾ veröffentlichten Methode bestimmt. Als Mittel von 3 Bestimmungen ergaben sich 0,58 Proc. Die Krystalle waren sehr schön ausgebildet und entsprachen den Formen, die Bömer a. a. O. unter Fig. 3b und 3d abgebildet hat. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Productes war 133° , der Erstarrungspunkt $124,5^\circ$. Der Werth des Schmelzpunktes bleibt etwas hinter dem von Bömer zurück, doch ist zu bemerken, dass die obige Temperaturangabe uncorrectirt ist.

Nach Hiepe²⁾ soll das Curcasöl häufig als Verfälschung des Olivenöls in Portugal angewendet werden. Dies scheint aber auf einem Irrthum oder auf Verallgemeinerung eines seltenen Falles zu beruhen, denn Verf. ist bisher, trotzdem er Hunderte von Mustern zweifelhafter Olivenöle zu untersuchen hatte, noch kein derartiger Fall vorgekommen. Es ist auch eine solche Verfälschung schon an und für sich wenig wahrscheinlich, da schon 10 Tropfen Curcasöl innerlich genommen genau dieselbe Wirkung haben als ein Esslöffel voll Ricinusöl, so dass die Verfälschung selbst in geringem Grade sich sofort kundgeben würde.

Vergiftungsfälle mit Curcasöl, die sich allerdings hier und da ereignen, sind immer auf eine Verwechslung zurückzuführen. In den kleinen Krämereien und Kohlenhandlungen wird neben Petroleum und Olivenöl auch Purgueiraöl und zwar letzteres zu Beleuchtungszwecken geführt. Bei ungenügender Erleuchtung des Geschäftslocals und Unaufmerksamkeit des Verkäufers bei lebhafter Unterhaltung mit der Käuferin ist eine Verwechslung leicht möglich. Aber es gehört eine ziemlich kritiklose Nase dazu, um beim Zubereiten und Verspeisen der Gerichte den Irrthum nicht zu bemerken. Schon 10 Proc. Beimengung von Curcasöl zum Olivenöl verrathen sich durch den charakteristischen Geruch des ersteren.

Die Folgen des Genusses von Speisen, welche mit Purgueiraöl zubereitet wurden, sind immer die gleichen, nämlich Übelkeit, Erbrechen und Durchfall. Die Kranken werden in das nächste Hospital geschafft, wo

¹⁾ Z. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel 98, 1.

²⁾ Repert. d. analyt. Chemie 5, 326.

man ihnen den Magen auspumpt und auswäscht. An eine regelmässige Verfälschung des Olivenöls durch Curcasöl ist also aus den oben angeführten Gründen gar nicht zu denken.

Hiepe empfiehlt zur Entdeckung des Curcasöls im Olivenöl die Behandlung mit Salpetersäure und Kupferdrehspähnen. Es tritt dann eine rothbraune Färbung der Elaidinmasse ein, was Verf. bestätigen kann. Doch ist diese Reaction, wie die meisten Farbenreactionen, nicht conclusent, da auch andere Öle, wie das Arachis- und Cottonöl, ähnliche Färbungen geben. Auch andere Farbenreactionen sind nicht sehr charakteristisch. Es ergeben sich fast immer rothbraune oder gelbbraune Färbungen, wie bei Anwendung der Methoden von Hauchecorne, Massie, Behrens und Penot. Ätherische Silbernitratlösung wird von dem ungereinigten Handelsöl schwach reducirt. Wendet man nach Millian's Vorschlag die fetten Säuren an, so tritt keine Reduction ein. Die einzigen Erkennungszeichen der Gegenwart von Curcasöl sind der eigenthümliche Geruch, der noch deutlich bei einer Beimischung von 10 Proc. auftritt, und die Erhöhung des specifischen Gewichts, des Brechungsexponenten und der Jodzahl.

Über die Zusammensetzung liegen bisher wenige Untersuchungen vor. Nach den Resultaten dieser Untersuchungen sollen von den festen Säuren Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure vorhanden sein, nachdem sich die von Bonis gefundene Isocetinsäure als ein Gemisch von 70 Proc. Palmitin- und 30 Proc. Myristinsäure erwiesen hatte. Von den flüssigen Säuren soll Ölsäure und Ricinölsäure an der Zusammensetzung des Öles Theil nehmen.

Zur Untersuchung der festen Säuren wurden 40 g Öl verseift, die Kaliseifen in Bleiseifen umgewandelt und mittels Äther die Bleiseifen der flüssigen Säuren ausgezogen. Die Bleiseifen der festen Säuren wurden mit HCl zersetzt und die Fettsäuren mit Äther ausgeschüttelt. Es wurden so 9,59 Proc. feste Säuren von dem Schmelzpunkte $57,5^{\circ}$ und dem Erstarrungspunkte $53,5^{\circ}$ erhalten. Die Säurezahl des Säuregemisches wurde zu 207,8 ermittelt, woraus sich das Moleculargewicht 269,5 berechnet. Der oben angeführte Schmelz- und Erstarrungspunkt käme nach der Heintz'schen Tabelle³⁾ einem Gemisch von 20 Proc. Stearinsäure und 80 Proc. Palmitinsäure zu. Es würde diesem Verhältniss ein Moleculargewicht von 272,8 entsprechen, also eine Zahl, die der direct gefundenen sehr nahe

kommt. Da es uns nicht gelungen ist, durch fractionirte Krystallisation Myristinsäure zu isoliren, so kann dieselbe, falls sie vorhanden sein sollte, dem Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure nur in geringer Quantität beigemischt sein.

Die flüssigen Säuren wurden nach dem von Fahrion⁴⁾ modificirten Verfahren Hazura's untersucht. Man umgeht hierbei die Darstellung der fetten Säuren und die Anwendung der schwefligen Säure. Anstatt 10 g Öl in Arbeit zu nehmen, wurden 50 g angewendet und dementsprechend die Mengen der Reagentien vermehrt.

Die 50 g Öl wurden mit 50 g KHO unter Zusatz von wenig Wasser und Alkohol in einer Porzellanschale verseift und der Alkohol verjagt. Die Seife wurde in 2 l Wasser gelöst und zum Kochen erhitzt. Dann setzte man 100 g Kaliumpermanganat, welche in 4 l Wasser gelöst waren, unter stetem Umrühren hinzu und kochte kurze Zeit. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde noch heiss abfiltrirt und das erkaltete Filtrat mit HCl neutralisirt, worauf sich die fetten Säuren abschieden, welche auf einem Leinenfilter abfiltrirt wurden. Die fetten Säuren wurden durch starkes Pressen von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Sie lösen sich sehr leicht vom Filter ab und stellen einen gelblich-weissen Kuchen dar, welcher in einem grösseren Soxhlet-Apparat mit Petroleumäther extrahirt wurde.

Die oxydirten Säuren des flüssigen Theils der fetten Säuren des Curcasöls sind rein weiss und lassen sich im Mörser leicht zerreiben. Sie wurden in einem grossen Ballon mehrere Male mit je 1 l Wasser ausgekocht und die Lösung durch ein Heisswasserfilter filtrirt. Das Auskochen mit Wasser wurde so lange fortgesetzt, als sich beim Erkalten des Filtrats krystallinische Ausscheidungen ergaben. Es waren in unserem Falle etwa 6 l Wasser erforderlich. Jedes Filtrat wurde für sich aufgefangen. Der im Ballon verbleibende Rest wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die aus dem Wasser sich abscheidenden Säuren zeigten in den ersten Krystallisationen lange Nadeln, die sich sternförmig aneinander lagern. Die letzten Krystallisationen bestehen aus Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. In der Gesammtheit haben die Krystalle einen schönen seidenartigen Glanz. Die nadelförmig krystallisirenden Säuren haben eine Säurezahl von 161,9, woraus sich ihr Moleculargewicht zu 346,5 berechnet. Ihr Schmelzpunkt war 157° , ihr Erstarrungs-

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 295.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 951.

punkt 146°. Die prismatischen Krystalle ergaben eine Säurezahl von 161,0 und mit hin das Moleculargewicht 348,4. Der Schmelzpunkt war 157°, der Erstarrungspunkt 146°.

Beide Krystallisationen gehören derselben Säure an und zwar, wie die Resultate der Analyse beweisen, der Sativinsäure.

Die aus dem Alkohol krystallisirenden Säuren geben, besonders bei der ersten Krystallisation, grosse glänzende rhombische Blättchen mit zwei gegenüberliegenden abgestumpften Ecken. Die Säurezahl wurde zu 178,4 bestimmt, was ein Moleculargewicht von 314,4 ergibt. Der Schmelzpunkt lag bei 131° und der Erstarrungspunkt bei 119°. Diese Daten lassen keinen Zweifel, dass wir es hier mit der Dioxystearinsäure zu thun haben.

Bei der angewandten Menge von 50 g Öl wurden 5,93 g Sativinsäure und 5,50 g Dioxystearinsäure erhalten. Wir können also annehmen, dass die flüssigen Säuren sich zu gleichen Theilen aus Ölsäure und Linolsäure zusammensetzen. Die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich auch aus der folgenden theoretischen Betrachtung. Das Öl enthält etwa 10 Proc. Glycerin. Wir haben etwa 10 Proc. feste Säuren gefunden, so dass für die flüssigen Säuren etwa 80 Proc. übrig bleiben. Da die Jodzahl der Ölsäure 90 und die der Linolsäure 181 ist, so berechnet sich, wenn man annimmt, dass die Ölsäure und Linolsäure zu gleichen Theilen vorhanden sind, die theoretische Jodzahl des Curcasöls zu 112,4. Wir haben 110,4 gefunden beim directen Versuch.

Das Curcasöl setzt sich also aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure zusammen. Vielleicht kommen hierzu kleine Mengen Glycerid der Myristinsäure. Das Glycerid der Ricinölsäure war ebenso wenig nachzuweisen wie die der Linolen- und Isolinenolensäure.

Landwirthsch. Versuchsstation Lissabon.

Über den Zinkgehalt des in Deutschland dargestellten Dörrobstes.

Von

Dr. Paul Kulisch.

Die Thatsache, dass in amerikanischen Apfelschnitzen so vielfach gewisse Mengen von Zink sich finden, weist auf die Möglichkeit hin, dass auch die in Deutschland hergestellten Dörrfrüchte dieses Metall enthalten. Die von vornherein ja wenig wahrscheinliche Annahme, dass die Früchte ab-

sichtlich mit Zinksalzen behandelt seien, kann wohl jetzt als aufgegeben angesehen werden. Die eingehenden Mittheilungen, welche von amerikanischer Seite über das dort übliche Dörrverfahren gebracht sind, lassen vielmehr kaum noch einen Zweifel darüber, dass das Zink von der Verwendung verzinkter Drahtnetze in den Dörrapparaten herrührt. Die Hurden, auf welchen das Obst getrocknet wird, sind in der Regel mit einem derartigen Netze überspannt. Das Zink wird durch den sauren Saft an den Berührungsstellen der Frucht mit dem Drahtgewebe gelöst und verbleibt beim Trocknen in den durch Netzeindrücke gekennzeichneten Oberflächenpartien. Es ist leicht verständlich, dass die Menge des auf diesem Wege aufgenommenen Zinks je nach den wechselnden Umständen verschieden gross sein wird. Nur diejenigen Schnitte, welche unmittelbar auf dem Drahtnetz aufliegen, werden in dieser Weise Zink aufnehmen. Es ist auch anzunehmen, dass neue oder frisch gereinigte Hurden mehr Zink abgeben werden als solche, welche längere Zeit im Gebrauch sind, ohne dass inzwischen eine Reinigung stattgefunden hat. Auf den längere Zeit gebrauchten Hurden überzieht sich nämlich das Gewebe mit einer harten Kruste eingetrockneten Obstsafte, welche die unmittelbare Berührung der Früchte mit dem Zink verhindert¹⁾. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die unter diesen Umständen getrockneten Früchte ein weniger zinkhaltiges Product liefern werden.

Da nun bei uns in Deutschland in allen neueren, nach amerikanischen Vorbildern gebauten Dörrapparaten gleichfalls Hurden mit verzinktem Drahtnetz Verwendung finden, so kann es kaum Wunder nehmen, wenn auch in unseren heimischen Dörrproducten Zinksalze in gewissen Mengen sich finden, wie ich an allen bisher von mir geprüften Proben feststellen konnte.

Ich benutzte zu meinen Untersuchungen Ringäpfel, Apfelstücke und Birnenschnitze, welche in der Obstverwerthungsstation der Geisenheimer Lehranstalt theils in einer sogenannten Ryderdörre mit schrägem Trockenschacht, theils in der vertical angeordneten Geisenheimer Wanderdörre aus Früchten der Anstaltsgärten dargestellt waren. Die Äpfelschnitze wurden, um ein weisses Dörrpro-

¹⁾ Die Dauer der Benutzung an sich könnte nur dann von wesentlichem Einfluss sein, wenn schliesslich das Zink von dem Draht auf einen erheblichen Theil der Fläche entfernt wäre. Solche Hurden sind wegen der starken Neigung zum Rosten nicht mehr verwendbar. (Brüchigkeit des Gewebes, Bildung von Flecken auf dem Obst.)