

die Zweckmäßigkeit der seitherigen Aufbewahrung und über eine eventuelle Verunreinigung abgeben.

4. Die Prüfung der reduzierenden Energie bestätigt unsere früher erhobenen Befunde von dem bakteriellen Ursprung der Reduktasen und von der Identität der beiden Reduktionsformen (Reduktase und „Aldehydkatalase“).

Ausgeführt wurde diese Arbeit in der chemischen Abteilung des Institutes unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Proskauer.

## Über die Extraktion der Oliventrester durch Schwefelkohlenstoff oder durch Tetrachlorkohlenstoff.<sup>1)</sup>

Von Dr. R. JÜRGENSEN-Prag-Zizkow.

(Eingeg. den 16.6. 1906.)

Die Oliventrester sind die Rückstände der zermalmten und gepreßten Oliven, nachdem man daraus das Tafelöl durch mehr oder minder geeignete Pressen bekommen hat. Natürlich sind diese Trester um so reicher an Öl, als die Mittel, das Öl durch Druck aus den Oliven zu erhalten, weniger vollkommen sind. Bei Anwendung von hydraulischen Pressen von großer Leistungsfähigkeit, wie es in Frankreich geschieht, enthalten die Trester nur etwa 10% Öl. In Italien enthalten die Trester 10—12%, in Tunis 12—13%. In Spanien ist der Ölgehalt sehr verschieden; im Norden ist das Mittel 12%, im Süden schwankt der Gehalt zwischen 12—16%.

Im frischen Oliventrester, der die Pressen soeben verlassen hat, hat das Öl eine Acidität von 1—2% höchstens. Wenn jedoch der Oliventrester einige Tage lang der oxydierenden Wirkung der Luft ausgesetzt bleibt, so wird das Öl allmählich sauer, verliert mehr und mehr an Wert und wird schließlich sogar unverkäuflich.

Um das Öl der Oliventrester durch Extraktion zu gewinnen, hat man in den großen Zentren der Olivenproduktion Fabriken errichtet, welche geeignete Lösungsmittel verwenden, wie z. B. Äther, Benzin und besonders Schwefelkohlenstoff. Alle diese Lösungsmittel sind leider äußerst feuergefährlich und haben überdies die unangenehme Eigenschaft, in dem erzeugten Öl Spuren zu hinterlassen.

Die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs entzünden sich bei 149°. Ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdämpfen und Sauerstoff entzündet sich leicht und ruft eine Explosion hervor. Dasselbe Phänomen erscheint, obgleich mit geringerer Heftigkeit, bei einem Gemisch von einem Volumen Schwefelkohlenstoff mit 15 Volumina Luft. Schwefelkohlenstoff ist giftig und hat auf Leute, welche es einige Zeit einatmen, eine ungünstige Wirkung.

Benzin und Äther sind, wie man weiß, äußerst leicht entzündliche Stoffe.

Die großen Extraktionsfabriken für Oliventrester müssen beträchtliche Vorräte von Oliven-

tretern halten, die sie, so gut als es geht, zu konservieren trachten, indem sie sie im Lager aufhäufen, so daß die Luft möglichst wenig Zutritt hat. Man wäscht sie wohl auch mit Meerwasser. Bei dem Einlagern in Gruben tritt bald eine sehr starke Erwärmung als Begleiter der mehr und mehr zunehmenden Fermentation und Säurebildung in den Trestern ein.

Jedenfalls erhalten diese Fabriken keine neutralen Öle, wie sie von den Pressen kommen (ein Öl, welches zum Einfetten der Wolle und zum Schmieren von Maschinen, namentlich bei der Marine, geeignet ist und verlangt wird). Sie erhalten nur sogenannte Oliventresteröle, die man nur in der Seifenfabrikation verwendet. Die Preisdifferenz zwischen diesen beiden Sorten ist recht bedeutend. Die neutralen Öle werden leicht mit 65 Fcs. am Erzeugungsorte verkauft, während man für die anderen kaum 45 Fcs. erhält. Die großen Fabriken haben auch beträchtliche Spesen, um sich ihren Vorrat an Oliventrester zu sichern, durch Manipulationen, Transport, Straßenabgaben usw.; diese Spesen machen häufig mehr als ein Drittel des Wertes der Ware aus; auch die Generalunkosten sind beträchtlich, da man nur einen Teil des Jahres arbeitet.

Der Erzeuger der Trester, welcher eine bedeutende Olivenölfabrik besitzt, hätte alles Interesse, seine Trester selbst aufzuarbeiten. Sehr häufig würde er hierbei mehr gewinnen als bei seinen Olivenölen, die er durch Pressen erhält, aber er benötigt hierzu einen Apparat, der leicht zu warten und leicht mit den Lösungsmitteln zu verschen ist, der ferner vollständige Sicherheit besitzt.

Der **Tetrachlorkohlenstoff**, welcher durch Rennault und Dumais entdeckt wurde, ein nicht explodierbares, nicht entzündliches Mittel, war befreut, alle anderen Lösungsmittel zu ersetzen, jedoch gestattete bis in die letzten Jahre sein Preis nicht die industrielle Verwendung, ebenso, wie man auch erkannte, daß er nur in einem speziell konstruierten Apparate zu verwenden wäre. Heute kann man ihn infolge neuer elektrolytischer Darstellungsmethoden für das Chlor industriell in chemisch reiner Qualität und zu annehmbaren Preisen liefern.

Abgesehen von der Ölextraktion empfiehlt sich der Tetrachlorkohlenstoff als Ersatz für Benzin ganz besonders für die Extraktion von Fett aus Fleisch- und Speckabfällen, sowie aus Knochen. Das mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierte Fett ist von schöner Farbe, geruchlos und ist per 100 kg 5 bis 6 Fcs. mehr wert. Bei Anwendung von Benzin ist der Geruch des Lösemittels stets bemerkbar im extrahierten Material, außerdem löst es Zersetzungspprodukte mit auf, die dem Knochenfett einen übeln Geruch erteilen.

Die Knochen, welche bei der Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff einer verhältnismäßig niederen Temperatur ausgesetzt werden, sind für die Leimfabrikation besser geeignet; es tritt eine Aufbesse rung der Qualität und der Ausbeute ein.

Schließlich muß man auch außer den Vorteilen berücksichtigen, daß bei Anwendung des nicht entzündlichen Tetrachlorkohlenstoffs die Versicherungsprämien der betr. Fabriken sehr geringe sind. Außerdem ermöglicht diese Eigenschaft des Tetrachlorkohlenstoffs die Aufstellung von Extraktionsapparaten in einem beliebigen Teil einer bereits be-

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom.

stehenden Fabrik; dieser Vorteil ist sehr bedeutend, wenn es sich darum handelt, Waren zu bearbeiten, welche der Gärung unterworfen sind, wie z. B. die Oliventrester.

Wie gesagt, hat das Öl aus den frischen (soeben aus den Pressen gekommenen) Oliventretern eine Acidität von ungefähr 1—2% und wird als neutrales, sogenanntes „huile lampante“ betrachtet.

Der patentierte Apparat, welcher speziell den Anforderungen des Tetrachlorkohlenstoffs angepaßt ist, ist von Herrn Paul Bernard, Arras, erfunden, konstruiert und seit ungefähr einem Jahr in Betrieb gesetzt worden.

Die Resultate, welche man bei der Bearbeitung von Oliventretern mit diesem Apparat erhalten hat, sind sehr günstig. Der Apparat wird in 3 Typen konstruiert, von denen die kleinste, welche besonders für den kleinen Erzeuger von Olivenöl angezeigt erscheint, in 24 Stunden ungefähr 6000 kg Oliventrester verarbeitet; die anderen Typen verarbeiten 9000 und 16 000 kg in 24 Stunden. Das Hauptcharakteristikum dieses „Novo“ benannten Apparates, besteht darin, daß das Lösemittel kontinuierlich durch den Extraktionsapparat zirkuliert, während es bei den gewöhnlichen zur Anwendung kommenden Systemen nur intermittierend eintritt. Sehr bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß der Apparat, welcher ganz in Eisen ausgeführt ist, ohne Bleiverkleidung im Innern, keine zerstörende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes auf das Eisen bis jetzt aufgewiesen hat bei wiederholt deswegen vorgenommenen Revisionen. Ein sehr interessantes Novum gegenüber den seither in Anwendung stehenden Extraktionsapparaten, welche mit Tetrachlorkohlenstoff arbeiten.

Wir wollen nun den Gewinn berechnen, welchen der Fabrikant von Olivenöl haben kann, wenn er neben seine Fabrik einen Apparat „Novo“ zur Aufarbeitung der Oliventrester aufstellt. Nehmen wir zur Berechnung das Beispiel eines Apparates Novo mit zwei Extraktoren, welcher täglich ungefähr 16 000 kg Oliventrester von ordnungsgemäßer Beschaffenheit zu verarbeiten vermag. Da die Fabrikation der Öle ungefähr 100 Tage im Jahre andauert, hätte der Fabrikant dementsprechend 1600 t Oliventrester zu bearbeiten. Das Quantum des extrahierten Öles kann laut offiziellem Durchschnitt des Gehaltes an Oliventresteröl auf 10% netto geschätzt werden. Dies ergibt bei 1600 t 160 000 kg Olivenöl „lampante“ à 65 Fcs. = 104 000 Fcs.

Spesen:	Fcs.
1. Rohstoff (d. h. Verkaufspreis der Oliventrester) 25 Fcs. die Tonne = 1600 t . . .	40 000
2. Arbeiter . . . . .	2 600
3. Verlust an Lösungsmitteln, ungefähr 2,5 l = 4 kg per Tonne, also 6400 kg à 80 Fcs.	
franko Fabrik . . . . .	5 120
4. Unvorhergesehenes . . . . .	2 000
	<b>Gesamtspesen 49 720</b>

Da die Einnahme 104 000 Fcs. ist, verbleibt ein Saldo von 54 280 Fcs., von dem man noch die Amortisation, die Generalunkosten, Zinsen, Unterhaltungskosten abzuziehen hat. Da aber der Apparat nur 100 Tage gearbeitet hat, kann er noch dazu verwendet werden, um mit Getreide, Ölkuchen, Talg,

Knochen in der übrigen Zeit des Jahres zu arbeiten, wodurch noch ein Verdienst erzielt wird.

Der Verlust von Lösungsmittel ist ein sehr wichtiges Moment in der Industrie der Fetteextraktion. Wie wir gesehen haben, beträgt der Verlust nur 4 kg Tetrachlorkohlenstoff per Tonne Oliventrester, was ungefähr 0,5—0,6% des angewendeten Lösungsmittels entspricht. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff erhöht sich der Verlust auf  $7\frac{1}{2}$  bis 10 kg per Tonne. Die Betriebsspesen sind die gleichen in beiden Fällen, doch ist das durch Schwefelkohlenstoff erhaltene Öl um 20 Fcs. per 100 kg weniger wert, als das durch Tetrachlorkohlenstoff aus frischen Oliventretern extrahierte Öl. Ich erlaube mir, Ihnen, meine Herren, zwei Muster dieser verschiedenen Qualitäten Öle zu zeigen. Das mit Schwefelkohlenstoff extrahierte Öl ist von dem bekannten schlechten Geruch, dagegen ist das durch Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Öl geruchlos und von hellgrüner Farbe.

Auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Paris 1900 habe ich über die Verwertung der extrahierten Oliventrester durch trockene Destillation gesprochen, wodurch dieselben Produkte erhalten werden, wie durch die trockene Destillation des Holzes. Es ist interessant zu konstatieren, daß die mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierten Oliventrester eine reichere Ausbeute an Nebenprodukten durch trockene Destillation ergeben, als die mit Schwefelkohlenstoff bearbeiteten. Diese letzteren enthalten stets Spuren von Schwefel, welcher vom Schwefelkohlenstoff herrührt. Ich habe die Bemerkung gemacht, daß der in der Fleischhaut der Oliven (pulpa), welche den Tretern beigemengt ist, enthaltene Stickstoff sich bei der trockenen Destillation mit dem Schwefel verband und schwefelsaures Ammonium bildete, von welchem ich kleine kristallisierte Quantitäten gefunden habe, indem ich den erhaltenen Holzessig konzentrierte.

Ich schließe meine Mitteilung mit Hinweis auf die großen Vorteile, welche eine Kombination von Fabriken, die mit Tetrachlorkohlenstoff arbeiten, mit Holzdestillationsanlagen zur Aufarbeitung der erschöpften Oliventrester bieten würde.

## Beitrag zur Zuckerbestimmung im Harn.

Von Dr. ARTHUR WIESLER.

(Eingeg. d. 21.7. 1906.)

Die Bestimmung des Traubenzuckers im Harn der Diabetiker gehört zu den subtilsten Aufgaben des Analytikers, da aus dem Prozentgehalt des Traubenzuckers auf den Stand der Zuckerkrankheit des betreffenden Individuums geschlossen wird. Obzwar wir eine Reihe von Methoden zur Bestimmung des Traubenzuckers besitzen, so hat sich doch nur die polarimetrische allgemeine Anwendung erobert, da die titrimetrische Methode mit Fehlingscher Lösung nur in der Hand eines geübten Analytikers einwandfreie Resultate liefert. Über die polarimetrische Methode existieren in der Literatur sehr verschiedene und widersprechende An-