

Vignon (diese Z. 14, 511 [1901]) bestimmte das Reduktionsvermögen verschiedener Nitrocellulosen gegenüber Fehling'scher Lösung und fand dasselbe ungefähr gleich groß bei nitrierter Cellulose wie bei nitrierter Oxycellulose. Auch hier ist durch die Einwirkung von Alkali auf Nitrocellulose die Bildung von Oxycellulose eingetreten. [A. 57.]

## Verfälschung von Bergamottöl mit Citronensäureester.

Von O. WIEGAND und K. RÜBKE.

(Eingeg. 13.5. 1910.)

Die Bewertung des Bergamottöles nach seinem Gehalte an Linalylacetat hat, wie bei Lavendelöl, wiederholt dazu geführt, zur scheinbaren Erhöhung des Estergehaltes billigere, künstliche Ester zuzusetzen. Da hierbei möglichst geruchlose Ester zur Verwendung kommen, so ist ihre Entdeckung durch die Nase sehr erschwert oder überhaupt nicht durchführbar; oft machen derartige Zusätze die betreffenden Öle durch die Erhöhung des spez. Gew. verdächtig, leicht zu übersehen ist eine solche Verfälschung aber dann, wenn es der Fälscher so einzurichten weiß, daß dadurch die physikalischen Konstanten des Öles innerhalb der Grenzwerte bleiben. Das scheint man sich neuerdings in Italien zunutze zu machen, indem man esterarme Bergamottöle durch vorsichtigen Zusatz von Citronensäureester, auf dessen Verwendung zu Fälschungen schon C. T. Bennett<sup>1)</sup> vor mehreren Jahren aufmerksam machte, „einstellt“. Vor kurzem wurde nämlich von Dr. Kleber in Passaic, N. J. bei einer im Auftrage der Neu-Yorker Filiale der Firma Schimmel & Co. vorgenommenen Prüfung einer aus Italien eingetroffenen Bergamottölsendung die Beobachtung gemacht, daß die Öle bei normalen Konstanten kleine Mengen von Citronensäureester enthielten. Bei einer im Laboratorium von Schimmel & Co. vorgenommenen Nachprüfung wurden die Beobachtungen Dr. Klebers bestätigt gefunden. Zwei nach Miltitz gesandte Ausfallmuster der beiden beanstandeten Lieferungen verhielten sich, wie folgt:

I.  $D_{15}^{20}$  0,8834;  $n_D^{20}$  +18° 45'; S. Z. 0,9; E. Z. 101,0 = 35,4% Ester (ber. auf Linalylacetat), Abdampfrückstand 6%, löslich in 0,3 Vol. u. m. 90%igen Alkohols.

II.  $D_{15}^{20}$  0,8838;  $n_D^{20}$  +20°; S. Z. 1,8; E. Z. 100,2 = 35,1% Ester; Abdampfrückstand 6,2%, löslich in 0,3 Vol. u. m. 90%igen Alkohols.

Mit Ausnahme des Abdampfrückstandes von Öl II liegen die angeführten Eigenschaften zwar innerhalb der für Handelsöle gültigen Grenzen ( $D_{15}^{20}$  0,881 bis 0,886;  $n_D^{20}$  +8 bis +24°; Linalylacetat mindestens 34%; Abdampfrückstand 4,5 bis 6%), die weitere Untersuchung ergab aber das Vorhandensein von Citronensäure, die offenbar in Form von Triäthylcitrat zugesetzt war; bei Verarbeitung von 100 g Öl war es sogar möglich, die Säure zu isolieren.

Es zeigte sich nun, daß der einem Bergamottöl zugesetzte Citronensäureester beim Abdampfen des

Öles auf dem Wasserbade im Rückstande verbleibt und hier an der Zunahme der Verseifungszahl erkannt werden kann. Man hat auf diese Weise ein bequemes Mittel, sich leicht von der etwaigen Verfälschung zu überzeugen. Da der Citronensäureester, wie Versuche ergaben, beinahe quantitativ zurückbleibt, so kann man sich aus der Höhe der Verseifungszahl des Rückstandes auch ein ungefähres Bild über die Menge des zugesetzten Esters machen.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 5 g Bergamottöl in einem Metallschälchen auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz abgedampft, was nach etwa 4—5 Stunden geschehen ist. Der Rückstand wird mit Alkohol quantitativ in ein Verseifungskölbchen gespült und in der üblichen Weise mit Halbnormalkalilauge verseift. Das überschüssige Alkali wird nach dem Erkalten mit Halbnormalschwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Auf eine etwaige, nach einiger Zeit wieder eintretende Rötung der Flüssigkeit, die die Folge nachträglicher Abgabe von Alkali aus dem zu Bergaptenensäure aufgespaltenen Bergapten ist, wird beim Titrieren keine Rücksicht genommen, vielmehr ist lediglich die erstmalige Entfärbung maßgebend. Vermeiden kann man das Wiederauftreten der Rötung bis zu einem gewissen Grade dadurch, daß man die Flüssigkeit vor dem Zurücktitrieren nicht mit Wasser verdünnt.

Während die Verseifungszahlen der Abdampfrückstände reiner Bergamottöle zwischen 136 und 180 lagen, beobachteten wir bei den beiden oben erwähnten verfälschten Ölen solche von 253,8 (Öl I) resp. 261,9 (Öl II), also ganz erheblich höhere Werte. Zum Vergleich versetzten wir reines Naturöl mit einem Abdampfrückstand von 5,2% und einer Verseifungszahl des letzteren von 174,5 mit 1% Triäthylcitrat und ermittelten dann die gleichen Werte. Der Abdampfrückstand betrug nunmehr 6,0% und seine Verseifungszahl 222,2. Es wurden also 0,8% mehr gefunden, d. h. fast das gesamte zugesetzte Triäthylcitrat. Die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes hatte dabei um  $222,2 - 174,5 = 47,7$  zugenommen. Bei einem Zusatz von 2% Triäthylcitrat zu dem ursprünglichen Öl ergaben sich die gleichen Verhältnisse, der Abdampfrückstand hatte sich um 1,7% vermehrt und seine Verseifungszahl um 94,7.

Legen wir nun diese Beobachtungen für die Beurteilung der beiden Öle zugrunde, und nehmen wir an, daß im Durchschnitt die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes eines reinen Öles 160 beträgt, so ergibt sich für die des Öles I ein Mehr von  $253,8 - 160 = 93,8$ , für die des Öles II ein Mehr von  $261,9 - 160 = 101,9$ . Wir sahen, daß ein Zusatz von 1% Triäthylcitrat die Verseifungszahl des Abdampfrückstandes um 47,7 erhöht und können hieraus schließen, daß die den beiden verfälschten Ölen zugesetzten Mengen etwa 2% betragen. Vergewärtigt man sich nun, daß 1 g Triäthylcitrat zur Verseifung dieselbe Menge Kali verbraucht wie 2,13 g Linalylacetat, so erhöhen jene 2% Citronensäureester den Gehalt der Bergamottöle an Linalylacetat scheinbar um 4,3%, d. h. eine Menge, die unter Umständen genügt, um ein esterarmes Öl scheinbar probefähig zu machen.

<sup>1)</sup> Chemist and Druggist 69 (1906), 691.

Bemerkenswert war übrigens auch das Verhalten der beiden Öle bei der Verseifung. Während reine Bergamottöle mit der alkoholischen Kalilauge völlig klare Lösungen geben, trat bei den mit Citronensäureester verfälschten infolge Abscheidung von in Alkohol schlecht löslichem citronensaurem Kali besonders zu Beginn der Verseifung eine deutlich bemerkbare Trübung ein.

Abgesehen davon, daß wir die Citronensäure direkt aus den Ölen abgeschieden hatten, wiesen wir sie auch noch durch die Kalkprobe nach, sowie nach Denigès<sup>2)</sup> durch Überführung in Acetondicarbonsäure und Abscheidung der Quecksilberdoppelverbindung dieser Säure. Hierzu dienen einerseits die Öle selbst, andererseits die Abdampfrückstände. Zu den Versuchen wurden etwa 2 g Öl oder der Abdampfrückstand von 5 g Öl mit alkoholischem Kali verseift, die Lösungen mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert, der Alkohol auf dem Wasserbade entfernt und die Lösungen dann ausgeäthert und filtriert. Für die Kalkprobe macht man die Lösungen mit einer Spur Natronlauge eben alkalisch, setzt dann einige Tropfen einer konz. Chlorcalciumlösung hinzu und erwärmt, wobei sich vorhandene Citronensäure durch einen — manchmal erst nach einiger Zeit entstehenden — Niederschlag zu erkennen gibt.

Bei der Prüfung nach Denigès schüttelt man 10 ccm der Lösung mit 1—1,5 g Bleisuperoxyd stark durch, gibt 2 ccm Mercurisulfatlösung<sup>3)</sup> hinzu und filtriert.

5 ccm des Filtrats werden zum Sieden erhitzt, und dann unter Umschütteln tropfenweise so viel von einer 2%igen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis diese nicht mehr sofort entfärbt wird. Bei Anwesenheit von Citronensäure tritt schon nach dem ersten Tropfen ein flockiger, weißer resp. hellgelber Niederschlag auf.

Diese Reaktion ist sehr viel empfindlicher als die Kalkprobe. Bei einiger Übung kann man sogar durch Gegenproben mit Ölen von bekanntem Citronensäureestergehalt dessen ungefähre Menge in dem zu prüfenden Öle schätzungsweise feststellen. Wir ermittelten dadurch bei den in Rede stehenden Ölen ebenfalls das Vorhandensein von etwa 2% Triäthylcitrat. Man sei aber mit dem Zusatz von Kaliumpermanganatlösung äußerst vorsichtig, da sonst leicht Mangansuperoxyd abgeschieden wird, was zu Verwechslungen mit dem obigen Niederschlag (Quecksilberdoppelverbindung von Acetondicarbonsäure) führen kann.

Bei der Prüfung von 6 verbürgt reinen Bergamottölen ließen sich nach der Denigèschen Methode in 2 von diesen Ölen ebenfalls Spuren von Citronensäure nachweisen, die beim Pressen der Öle aus dem citronensäurereichen Fruchtfleisch aufgenommen sein können, sie waren aber so gering, daß sie praktisch gar nicht in Betracht kommen. Setzt man solchen Ölen auch nur 1% Triäthylcitrat zu, so erhält man bei der Denigèschen Probe einen etwa zehnmal so starken Niederschlag. Außer dem zeigten die Abdampfrückstände dieser authen-

tischen Öle niedrigere Verseifungszahlen; betragen diese über 200, so ist das betreffende Öl mindestens verdächtig. [A. 110.]

## Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde.

Von Dr. REINHOLD RIEKE.

(Eingeg. d. 7.3. 1910.)

Unter obigem Titel veröffentlichte R. B a y e r in dieser Z. 11, 485—488 (1910) seine Erfahrungen über Aufschlußmethoden und Verwendung von brasilianischer Zirkonerde. Der Verf. hebt als eines der Hauptresultate seiner Arbeit hervor, daß es ihm gelungen sei, mit Hilfe eines Zusatzes von Zirkonhydrat und Stärkekleister aus Zirkondioxyd bzw. aus brasilianischer, mit Salzsäure gereinigter Zirkonerde Gefäße zu formen. Die so geformten Gegenstände erhalten nach B a y e r erst nach dem Brennen auf 2000° und darüber eine genügende Festigkeit.

Hierzu möchte ich bemerken, daß ich schon vor längerer Zeit ebenfalls mit einer aus Brasilien stammenden Zirkonerde von etwa derselben Zusammensetzung Versuche angestellt und seinerzeit im Sprechsaal<sup>1)</sup> veröffentlicht habe. Tiegel der verschiedensten Größe und Rohre bis zu 30 cm Länge und etwa 5 cm Durchmesser sind seitdem von uns in der chemisch-technischen Versuchsanstalt bei der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Berlin als feuerfestes Material für äußerst hohe Temperaturen häufig verwendet worden. Wie in meiner oben zitierten Veröffentlichung mitgeteilt, lassen sich auch ohne Zirkonhydroxyd, n u r mit Hilfe von Stärkekleister oder Weizenmehl in Gipsformen Gegenstände aus dem gemahlenen und mit Salzsäure gereinigten brasilianischen Rohmaterial formen. Allerdings muß man irgendwelche Vorsichtsmaßregeln treffen, um ein leichtes Loslassen der Gegenstände von der Gipsform herbeizuführen, etwa indem man die Form vorher innen mit Papier auskleidet. Bei Anwendung eines ähnlichen Verfahrens, wie es nach dem D. R. P. 201,987 von Keppeler und Spangenberg zum Gießen von Tonwaren dient, lassen sich auch aus der brasilianischen Zirkonerde glatt und bequem Tiegel der verschiedensten Größe gießen. Im übrigen besitzen sowohl aus reinem Zirkonoxyd als auch aus dem brasilianischen Material geformte Gegenstände nach dem Brennen im Porzellanofen (bei ca. 1450°) eine sehr große mechanische Festigkeit. Daß die von mir angefertigten Zirkonerdegegenstände Temperaturen von Segerkegel 41—42 (ca. 2000°) aushalten, aber allerdings während längeren Gebrauchs bei diesen extremen Temperaturen nicht nur bei direkter Berührung mit Kohle mit dieser in Reaktion treten, sondern auch elektrolytisch leitend werden (angewandte Spannung etwa 100 Volt), habe ich seinerzeit auch erwähnt.

Zum Schlusse möchte ich mir noch die Bemerkung erlauben, daß es mir schon des öfteren aufgefallen ist, daß Veröffentlichungen in Spezial-

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Ph. de Bordeaux 1898, 33. Nach Chem. Zentralbl. 1898, II, 135.

<sup>3)</sup> Zu bereiten aus 5 g Quecksilberoxyd, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser.

<sup>1)</sup> Sprechsaal 16, 214 (1908).