der Citratmethode, dem Plus entsprachen, welches Glaser und Mühle für die Molybdänmethode gegenüber der Citratmethode angeben, sonach richtig sein mussten. Es lag mir gerade daran, mittels der Citratmethode direkt im Wein zu beweisen, dass Verluste an Phosphorsäure beim direkten Veraschen nicht eintreten.

Ich bin im Allgemeinen ein Freund der scharfen Kritik, doch muss solche auf solider Basis aufgebaut sein. Wenn Fresenius grossmüthig meine Abhandlung einen „lobenswerthen Versuch“ nennt, so kann ich seiner Kritik dieses schmeichelhafte Zeugniß leider nicht ausstellen.

Zu den Ausführungen von F. Glaser im letzten Hefte dieser Zeitschrift (S. 553) erlaube ich mir, auf unsere Erfahrungen bei Zerstörung von Zucker mittels Salpetersäure hinzuweisen¹⁾, aus welchen hervorgeht, dass eine völlige Zerstörung der gebildeten Oxalsäure keineswegs so einfach ist. Wir verbrauchten für 20 g Zucker bereits 100 ccm konc. Salpetersäure. Die ganze Durchführung nach Glaser dürfte weit umständlicher sein als direktes Veraschen mit Soda und Salpeter.

Zur Untersuchung des Kürbiskernöls und seiner Verfälschungen.

Von

Heinrich Poda, Adjunkt.

(Aus der staatl. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.)

Kürbiskernöl wird in Oesterreich und Ungarn vielfach als Speiseöl verwandt. Seine Werthschätzung ist daraus zu entnehmen, dass dasselbe im Preis dem Olivenöl am nächsten steht²⁾. Da nur wenige Analysen über Kürbiskernöl veröffentlicht sind und diese Resultate von einander erheblich abweichen, so war es von Interesse, eine Reihe von Kürbiskernölen zu untersuchen, um genauere Anhaltspunkte für die Beurtheilung dieses Speiseöles zu gewinnen. Schattenfroh³⁾ hat sich eingehend mit der Untersuchung eines angeblich echten Kürbiskernöls aus Steiermark beschäftigt und folgende Werthe gefunden:

Spec. Gewicht	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Säure- zahl	Verseifungs- zahl	Jod- zahl
0,923	26°	1,27	188,7	113,4

Eine kurze Angabe über eine Kürbiskernöluntersuchung (*Oleum Cucurbitae*) findet man weiter in den Helfenberger Annalen 1895 mit nachstehenden Werthen:

¹⁾ Mayrhofer und v. Raumer: Bericht über die 7. Versammlung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie 1888, 146.

²⁾ In Graz kostet 1 kg Olivenöl 80 Krz. bis 1 Gulden, 1 kg Kürbiskernöl 70–80 Krz., 1 kg Sesamöl 60 Krz., 1 kg Cottonöl 40 Krz.

³⁾ Zeitschr. Nahrungsmittelunters., Hyg., Waarenk. 1894, 8, 202.

	Spec. Gewicht	Jod- zahl	Verseifungs- zahl	Refraktometer- zahl
Kürbiskernöl	0,905	{ 129,06 129,59	191,20 191,47	71,8
Fettsäuren daraus	0,889	{ 133,38 133,87	— —	61,0

Auf Grund dieser zwei Analysen lässt sich schwer und nur in seltenen Fällen bei der Beurtheilung eines Kürbiskernöles auf eine Zumischung von fremden Oelen schliessen.

Die Jodzahl, welche bei den meisten Oelen gut übereinstimmend und sehr charakteristisch ist, bietet uns im vorliegenden Falle keinen sicheren Anhaltspunkt für die Identificirung des Kürbiskernöles.

Um mir ein reines echtes Material als Grundlage der Untersuchungen zu verschaffen, habe ich selbst aus den Kürbissamen zwei Oele dargestellt und zwar in folgender Weise:

Etwa 200 g trockene geschälte Samen wurden im Mörser zu einer teigigen Masse zerstoßen, in ein Tuch eingewickelt, zuerst kalt gepresst. Das frisch gewonnene Oel hatte eine grüne Farbe mit schwach rother Fluorescenz; der zurückgebliebene Presskuchen wurde in einer Schale über freiem Feuer unter Umrühren langsam und gleichmässig geröstet, bis er eine braunrothe Farbe angenommen hatte. Diese zweite Bereitungsweise entspricht ungefähr der üblichen Darstellung des Kürbiskernöles im Grossen. Hier werden die Samen im Backofen getrocknet, enthülst und auf der Mühle zu einem Brei geschrotet, in Pfannen geröstet und heiss gepresst.

Das bei dem erwähnten Verfahren heiss ausgepresste Oel hatte genau das Aussehen des Handelsöls; es war dickflüssig, in durchfallendem Lichte braungrün, in auffallendem Lichte tiefroth.

Die Untersuchung dieser Oele gab folgende Resultate:

Bezeichnung	Jodzahl n. Hübl	Verseifungszahl	Refrakto- meterzahl bei 25°
Oel I { kalt gepresst	124,49—123,91	189,31—189,51	70,2
{ heiss gepresst	123,69—122,85	189,24—189,37	71,4
Oel II { kalt gepresst	125,12—125,13	189,93—189,99	71,1
{ heiss gepresst	124,31—124,76	189,56—189,62	72,0

Die Untersuchung der beiden Oele hatte also gut übereinstimmende Werthe gegeben; der Unterschied zwischen kalt und heiss gepresstem Oel ist unerheblich, nur die Refraktometerzahlen sind bei den heiss gepressten etwas höher, die Jodzahlen dagegen unbedeutend niedriger.

Es wurde weiter eine Reihe von Handelsölen untersucht; diejenigen, die sich in Folge der Untersuchung als rein erwiesen haben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

No.	Specificisches Gewicht	Jodzahl	Verseifungszahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren		Refraktometerzahl bei 25°
				Anfang	Ende	
1	{ 0,92387	122,76	188,36	27,1°	29,8°	71,0
	{ 0,92394	122,85	188,50	27,4°	29,8°	
2	{ 0,92425	128,96	188,50	26,5°	28,4°	72,0
	{ 0,92427	129,33	188,49	26,5°	28,5°	
3	{ 0,92369	124,70	189,96	27,6°	28,6°	71,8
	{ 0,92375	124,67	189,66	27,6°	28,8°	
4	{ 0,92323	123,30	189,66	27,0°	28,2°	71,2
	{ 0,92330	123,30	189,65	27,5°	28,3°	
5	{ 0,92483	128,51	190,15	—	—	72,3
	{ 0,92469	128,83	190,17	—	—	
6	{ 0,92319	129,51	189,36	—	—	70,5
	{ 0,92326	130,06	189,10	—	—	
7	{ 0,92512	130,07	188,93	—	—	72,5
	{ 0,92498	130,68	188,73	—	—	
8	{ 0,92462	125,91	188,45	—	—	70,3
	{ 0,92463	126,10	188,49	—	—	
9	{ 0,92354	122,83	189,90	—	—	70,0
	{ 0,92360	122,98	189,92	—	—	
10	{ 0,92403	126,12	189,00	—	—	—
	{ 0,92411	126,13	189,24	—	—	

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, sind die Schwankungen der Jodzahlen in den verschiedenen Oelen nicht so gross, wenn man bedenkt, dass das Kürbiskernöl zu den trocknenden Oelen gehört und dass es in sehr verschiedener Weise gewonnen wird (mehr oder wenig weitgehende Trocknung und Röstung der Samen). Das Oel neigt überdies sehr leicht zum Ranzigwerden, und dass die Säurezahl überhaupt bei den Oelen einen Einfluss auf die Jodzahl hat, ist oft bewiesen worden¹⁾.

Auf Grund dieser Untersuchungen könnte man als Grenzwerte folgende Zahlen aufstellen:

Spec. Gewicht	Jodzahl (n. Hübl)	Verseifungszahl	Refraktometeranzeige bei 25°	Schmelzpunkt der Fettsäuren
0,923—0,925	122,76—130,68	188,36—190,17	70,0—72,5	{ Anfang 26,5—28,5 Ende 28,4—29,8

Diese Zahlen wurden in der gewöhnlich üblichen Weise bestimmt. Am besten hat sich bei der Jodzahlbestimmung die ursprüngliche Hübl'sche Methode bewährt, in der Weise ausgeführt, wie sie von Dieterich²⁾ empfohlen wurde. Die Jodfett-Chloroformmischung wurde 24 Stunden stehen gelassen, die Jod-Chloroformlösung zur Titerstellung wurde am Anfang und nach 24 Stunden titirt und zur Berechnung der Jodzahlen der Titer zu Grunde gelegt, welcher

¹⁾ E. Ritsert, Untersuchung über Ranzigwerden der Fette, Berlin 1890.

E. Spaeth, Diese Zeitschr. 1898, 379.

²⁾ Helfenberger Annalen. Erstes Decennium 1886—1895, S. 52.

durch Abziehen der Abnahme des Jodtiters während der 24 Stunden für den entsprechenden Jodüberschuss erhalten wurde.

Die Oele, welche am meisten zur Verfälschung des Kürbiskernöls in Betracht kommen könnten, sind: Leinöl, Sesamöl, Baumwollsaamenöl und Rüböl.

Ein Zusatz von einem dieser Oele zum Kürbiskernöl wird aus den ungleichen Jodzahlen, Refraktometerzahlen, den spec. Gewichten, eventuell den Schmelzpunkten der Fettsäuren nachzuweisen sein, wie aus folgender Tabelle deutlich hervorgeht:

Bezeichnung der Oele	Jodzahl	Refrakto- meterzahl	Specifisches Gewicht	Schmelzpunkt der Fettsäuren (Ende)
Leinöl	170—181	87,5	0,932—0,937	17—24° C.
Sesamöl	108—111,7	67—68,2	0,921—0,924	24—26° C.
Baumwollsaamenöl	106—111	67,6—69,4	0,922—0,926	42—43° C.
Rüböl	98—104	68,0	0,911—0,917	21—22° C.
Kürbiskernöl	122,8—130,7	70,0—72,5	0,923—0,925	28,4—29,8° C.

Ausserdem können auch zum Nachweis fremder Oele in Kürbiskernöl die qualitativen Reaktionen sehr behilflich sein, und zwar besonders für Baumwollsaamenöl die Bechi'sche und für Sesamöl die Baudouin'sche Reaktion, da Kürbiskernöl die genannten Reaktionen nicht giebt.

Einen Zusatz von Baumwollsaamenöl habe ich thatsächlich in einem auf dem Markte gekauften Kürbiskernöle nachgewiesen.

Die Untersuchung gab folgende Resultate:

Spec. Gew. bei 15° (m. Pyknom. best.)	Jodzahl n. Hübl	Verseifungs- zahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Refraktometer- zahl bei 25°	Reaktion n. Bechi
0,92524	119,26	190,17	30,5°	69,2	positiv
0,92530	119,92	190,19			

Daraus kann man mit Sicherheit schliessen, dass das Oel ein Gemenge von Kürbisöl und Baumwollsaamenöl war.

Es lässt sich aus den Jodzahlen mit Hilfe der Formel $x = \frac{100(J - n)^1}{m - n}$ annähernd das Verhältniss, in welchem beide Oele gemischt sind, ausrechnen. Angenommen die Jodzahl des Kürbiskernöls zu 126, die des Baumwollsaamenöls zu 108, so ergiebt sich aus der gefundenen Jodzahl der Mischung = 119,6, dass das Gemenge aus ca. 64 % Kürbiskernöl und aus ca. 36 % Baumwollsaamenöl besteht.

¹⁾ Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin, Julius Springer. 3. Aufl. 1897, 402.