XXX.

Ueber die Verfälschung der fetten Oele.

Von

WILHELM DAVIDSON
zu Glasgow.Mitgetheilt von der *Society of Arts of Scotland*.

(The Edinb. new Phil. Journ. Januar—April 1840. S. 250.)

Die Verfälschung der fetten Oele kommt sehr häufig vor und verursacht in vielen unserer Manufacturen bedeutenden Schaden; aber die Entdeckung des Betruges kann blos in einigen Fällen mit Gewissheit gemacht werden, und in den meisten Fällen ist eine Untersuchung ihrer äussern Eigenschaften das einzige Mittel, welches wir besitzen, um eine richtige Meinung zu fassen. Die unvollkommene Natur unserer Kenntniss von diesem Gegenstande lässt sich theils aus der grossen Ähnlichkeit der verschiedenen Gattungen der fetten Oele hinsichtlich ihrer chemischen Charaktere, theils aus der Schwierigkeit erklären, sich unverfälschte Exemplare zu verschaffen. Es ist daher von Wichtigkeit, dass Versuche über diesen Gegenstand bekannt gemacht werden; denn, so wenig Wichtigkeit sie auch bei der Feststellung genauer Regeln zur Entdeckung der sehr zahlreichen Verfälschungen haben mögen, so können sie doch zu ihrer endlichen Verbesserung einigermaassen beitragen. Vor Angabe der angestellten Versuche werde ich die wichtigsten Thatsachen erwähnen, welche darüber aufgestellt worden sind.

Im Jahre 1819 gab Poutet eine Abhandlung über die Verfälschung des Olivenöles heraus*). Er giebt an, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd das Olivenöl völlig fest mache, die Oele aller Oelkörner dagegen flüssig lasse und rothgelb färbe. Er lehrt das saure salpetersaure Quecksilberoxyd durch Auflösen von 6 Theilen Quecksilber in $7\frac{1}{2}$ Salpetersäure von 1,350 spec. Gew. bereiten. 2 Drachmen dieser Auflösung sollen in einem Fläschchen mit 3 Unzen Olivenöl gemischt, und die Mischung soll eine oder zwei Stunden lang alle zehn Minuten geschüttelt werden. In mehreren Stunden, je nach der

*) *Annales de Chimie et de Physique*, Bd. XII, und *Journ. de Pharmacie*, August 1819.

236 Davidson, über Verfälschung der fetten Oele.

Jahreszeit, gerinnt es zu einer gelblich-weissen Masse, und binnen vierundzwanzig Stunden ist es ganz fest und noch weisser. Wenn Olivenöl mit Oel von irgend einer Oelfrucht verfälscht ist, so wird es nicht ganz fest, sondern ein Theil bleibt flüssig, hat eine gelblich-rothe oder rothbraune Farbe, und die Menge desselben giebt die Menge des beigemischten Oeles an. Seitdem hat Boudet gezeigt, dass Castoröl, so wie Lescahier, dass Mandelöl durch saures salpetersaures Silberoxyd fest werde. Die Anwesenheit von Castoröl kann jedoch durch ein anderes Verfahren bestimmt werden, welches von Planche und Rose zugleich entdeckt wurde, nämlich durch seine Auflöslichkeit in Alkohol von 0,817 spec. Gew. in allen Verhältnissen.

Rousseau hat auch ein Verfahren angegeben, um die Reinheit von Olivenöl aufzufinden, welches sich auf die Eigenschaft des Olivenöls gründet, ein besserer Nichtleiter der Elektrizität als andere vegetabilische Oele zu sein. Er hat gezeigt, dass sein Leitungsvermögen 675 Mal geringer sei als das irgend eines andern Pflanzenöles. Es muss aber erwähnt werden, dass das Stearin von Thierfett dieselbe Eigenschaft besitzt. Felix Boudet gab im Jahre 1832 eine Abhandlung heraus, worin gezeigt wurde, dass das Festwerden der Oele durch saures salpetersaures Silberoxyd von der darin vorkommenden salpetrigen Säure herrühre, und fand, dass ein Theil dieses Agens hinreicht, um 200 Theile Olivenöl in einen festen Körper*) umzuwandeln. Er bereitete die salpetrige Säure durch Destillation des salpetersauren Bleioxydes, und wegen ihrer Flüchtigkeit setzte er drei Theile Salpetersäure von 1,350 spec. Gew. zu, um sie weniger flüchtig zu machen. Er fand auch, dass folgende Oele durch salpetrige Säure fest werden: das Oel süsser und bitterer Mandeln, das Oel der Haselnüsse, das Oel von *Anacardium occidentale*, Castoröl und das Oel von *Brassica campestris*. Boudet ist der Meinung, dass die trocknenden Oele von den nicht trocknenden durch salpetrige Säure unterschieden werden können; denn mit Ausnahme von Castoröl widerstehen die trocknenden Oele ihrer Wirkung,

*) S. Erdmann's Journal für ökonomische und technische Chemie XVI. 313.

während die nicht trocknenden durch dieselbe fest werden. Er berechnet das Verhältniss der Verfälschung nach der Verzögerung der Erstarrung. So bemerkte er bei Vermischung von 1 Gran salpetriger Säure mit 100 Gr. Olivenöl, dass das Festwerden durch $\frac{1}{100}$ Mohnöl vierzig Minuten, neunzig Minuten durch $\frac{1}{10}$ und weit längere Zeit durch $\frac{1}{10}$ Mohnöl verzögert wurde.

Er empfiehlt, da es schwierig ist, die Oele immer in dieselbe Temperatur zu versetzen, und wenn genaue Resultate erfordert werden, reines Olivenöl mit diesem Reagens zugleich zu probiren, und selbst Gemenge von demselben mit Mohnöl, um als Vergleichung zu dienen.

Ich habe die meisten von Poutet's Versuchenwiederholt, und fand, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd eine gute praktische Probe zur Erkennung der Verfälschung von Olivenöl mit Mohnöl und Leinöl darbiete, dass sie aber nicht als so zuverlässig hinsichtlich der Verfälschung des Olivenöles mit dem gemeinen käuflichen Rapsöl betrachtet werden kann. Ich fand, dass Rapsöl durch saures salpetersaures Silberoxyd in zwei oder drei Tagen die Consistenz von dickem Honig und eine dunkelorangebraune Farbe erhält, und Felix Boudet giebt an, dass das Oel der *Brassica campestris* durch die salpetrige Säure fest wird. Um jedoch die Wirkung einer geringen Verfälschung zu erkennen, wurde folgender Versuch angestellt. 10 Gr. Rapsöl wurden mit 90 Gr. levantischem Olivenöl gemengt und nachher mit $\frac{1}{12}$ von dem sauren salpetersauren Quecksilberoxyde behandelt. Das Ganze wurde in sieben Stunden fest, hatte aber eine weit weichere Consistenz, als auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl. Ich behandelte viele Varietäten von Olivenöl mit dem sauren salpetersauren Quecksilberoxyd und fand, dass die Consistenz im Allgemeinen fast die von starkem *Unguentum citrinum* ist, fand aber niemals eine von ihnen so weich wie die mit dem Rapsöle verfälschte Menge. Aber auf diesen Unterschied in der Consistenz sollte man sich nicht verlassen, wenn man nicht zu gleicher Zeit zur Vergleichung einen Versuch mit reinem Olivenöl angestellt hat. Obgleich sowohl Mandel- als Castoröl durch saures salpetersaures Silberoxyd fest werden, so ist es doch wegen ihres höheren Preises nicht sehr wahrscheinlich, dass sie zur Verfälschung

238 Davidson, über Verfälschung der fetten Oele.

von Olivenöl angewendet werden. Das Aussehen des Mandelöles, wenn es durch saures salpetersaures Quecksilberoxyd fest geworden ist, hat viel Aehnlichkeit mit dem durch dasselbe Reagens behandelten Olivenöle, ist aber von viel weicherer Consistenz. Mandelöl wird auch häufig verfälscht, und ich fand, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd zur Entdeckung der Anwesenheit fremder Oele in demselben angewendet werden kann. 10 Procent Rapsöl, zu Mandelöl zugesetzt, verhindern das vollständige Erstarren, und ein geringer Theil von brauner Farbe bleibt flüssig und steht obenauf. 20 Proc. Mohnöl, zu Mandelöl gesetzt, verhindern das Festwerden fast ganz, indem der grössere Theil flüssig bleibt und eine braune Farbe besitzt.

Castoröl wird durch das saure salpetersaure Quecksilberoxyd sehr langsam fest, indem es zum vollständigen Erstarren zwei oder drei Tage erfordert; aber binnen acht oder zehn Tagen wird es so hart wie auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl und hat einen eigenthümlichen Geruch. Da weder Poutet noch Felix Boudet Untersuchungen hinsichtlich der Wirkung des sauren salpetersauren Quecksilberoxydes oder der salpetrigen Säure auf Fischthran angestellt haben, so nahm ich die folgenden sowohl als die vorhergehenden im Juli und August 1834 vor.

Delphinthran von blasser citronengelber Farbe, der fast einen so geringen Fischgeruch wie Wallrathöl besass. 120 Gr. dieses Thranes wurden mit 10 Gr. saurem salpetersauren Quecksilberoxyd in einem Fläschchen von einer halben Unze gemischt und häufig geschüttelt, nach Poutet's Verfahren. In einigen Minuten nahm er eine milchweisse Farbe an, wurde binnen drei Stunden fest und war binnen 24 Stunden so fest und hatte beinahe dieselbe Farbe wie auf dieselbe Weise behandeltes reines Olivenöl.

10 Procent Rapsöl zum Delphinthran gesetzt und mit saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt, machten ihn weicher und gaben ihm mehr eine Orangefärbung. Das Anzeichen ist aber nicht bestimmt genug, um als Probe von einigem Nutzen zu sein, ohne zum Vergleiche einen Versuch mit reinem Delphinthran anzustellen.

Wallfischthran kann jedoch mit mehr Gewissheit entdeckt

werden. Ich fand, dass 10 Procent Wallfischthran, mit Delphinthran gemischt, das völlige Erstarren hindern, dass ein Theil des Thranes flüssig bleibt, und dass der Rest weicher und brauner ist, als auf dieselbe Weise behandelter reiner Delphinthran.

Wallrathöl nimmt binnen ein oder zwei Tagen die Consistenz von dickem Honig beim Zusetzen von saurem salpetersauren Quecksilberoxyd an und erhält eine Orangefarbe, wenn das Oel blass ist. Hat es aber eine dunkle Farbe, so wird es bräunlich.

20 Gr. Rapsöl wurden mit 80 Gr. Wallrathöl von blasser Farbe gemischt und mit $\frac{1}{12}$ saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt. Es erstarrte nicht völlig, indem ein sehr kleiner Theil flüssig blieb, während das Ganze eine dunkelrothbraune Farbe annahm. Das Wallrathöl wird sehr häufig zum Einschmieren der Maschinen gebraucht und erzeugt bei seiner Verfälschung mit Rapsöl, was ausserordentlich häufig geschieht, sehr nachtheilige Folgen. Es ist daher von hoher praktischer Wichtigkeit, diese Verfälschung zu entdecken. Aber das saure salpetersaure Quecksilberoxyd kann nicht als hinlänglich genau in seinen Anzeichen betrachtet werden.

Wallfischthran, Stockfischthran und blasser Robbenthran. Diese Thrane wurden jeder besonders in Fläschchen von einer halben Unze mit $\frac{1}{12}$ saurem salpetersauren Quecksilberoxyd behandelt, und es ergab sich, dass es auf alle diese Thrane eine sehr ähnliche Wirkung äusserte, dass es nämlich das Erstarren eines kleinen Theiles Thran bewirkt, welcher eine schmutzige Orangefarbe erhält und in dem Fläschchen zu Boden fällt, während der Ueberrest seine flüssige Beschaffenheit beibehält und eine dunkelbraunrothe Farbe annimmt. Diese letzteren Versuche wurden ursprünglich vor mehreren Jahren vorgenommen, in der Absicht, Anzeichen zur Entdeckung der Verfälschung dieser Thrane mit Leinöl aufzufinden, welche damals zu Glasgow in grosser Ausdehnung betrieben wurde, wodurch diese bei der Seifenbereitung bedeutend an Güte verloren. Ich fand jedoch, dass das saure salpetersaure Quecksilberoxyd auch nicht das geringste Anzeichen gab; denn seine Wirkung auf Leinöl hat mit der auf die erwähnten Fischthrane grosse Aehnlichkeit.

240 Davidson, über Verfälschung der fetten Oele.

Folgende Versuche wurden damals angestellt, um eine Probe für die Anwesenheit von gemeinem käuflichen Leinöl aufzufinden. Gleiche Volumina Alkohol von 0,815 spec. Gew. und von Leinöl wurden zusammen in einem Fläschchen gemischt und wenige Minuten lang gehörig geschüttelt. Der Alkohol schied sich in kurzer Zeit von dem Oele ab und nahm eine grünlichgelbe Farbe von beträchtlicher Intensität an. Um mich zu überzeugen, dass andere fette Oele Anzeichen von einer ähnlichen Art gäben, unterwarf ich folgende aus den besten Quellen bezogenen derselben Behandlung: Vier Varietäten Olivenöl von Gallipoli, aus der Levante, Calabrien und Sicilien, auch Rapsöl, Mandelöl, Wallrathöl, Delphinthran, Wallfischthran, Stockfischthran und blassen Robbenthran. Keiner von diesen Körpern theilte jedoch dem Alkohol eine merkliche Farbe mit. Dagegen gaben 10 Procent Leinöl, zu Wallfischthran zugesetzt, dem Alkohol eine sehr merkliche grünlichgelbe Farbe. Dieses Verfahrens bediente ich mich in einem oder zwei Fällen zu praktischen Zwecken, um die Verfälschung von Wallfischthran mit Leinöl zu entdecken. Ich muss noch erwähnen, dass das bei diesen Versuchen angewandte Leinöl von der bräunlichgelben Varietät war, die in Schottland allgemein zu Handelszwecken benutzt und immer zur Verfälschung von Fischthranen angewendet wird. Es giebt auch eine blässgelbe Varietät von Leinöl, welche sehr selten zu finden ist, und die blos in sehr geringer Menge gebraucht wird, die aber nicht dieselben genauen Anzeichen mit Alkohol wie das bräunlichgelbe Oel giebt.

Jedoch fand ich kürzlich ein Exemplar von für nicht ausgegebenem Wallfischthran, welcher dem Alkohol eine etwas bräunliche Farbe ertheilte.

Nachschrift.

Die *Society of Arts* giebt über die vorstehende Methode folgenden Bericht.

Bei Untersuchung dieses Gegenstandes wurden zweierlei Zwecke im Auge gehalten, und zwar zuerst, ob die vorgeschlagene Probe gut sei, und sodann, angenommen, sie sei gut, ob irgend ein Mittel ergriffen werden könnte, um diese Probe

ganz unwirksam zu machen. Die vorgeschlagene Probe, welche bloß auf Leinöl, als Mittel zur Verfälschung, angewendet wird, ist Alkohol von 0,815 spec. Gew. Dieser nimmt nach Dr. Davidson beim Schütteln mit diesem Oele eine gelblichgrüne Farbe an. Ich fand, dass diess wirklich der Fall ist und dass, wie es angegeben wird, der Alkohol sich nicht färbt, wenn er mit andern Oelen, wie Robbenthran, Wallfischthran u. s. w. geschüttelt wird, dass $\frac{1}{10}$ Leinöl, mit den andern gemischt, dem Alkohol die gelbliche Farbe giebt, so dass wir die Probe als ein Anzeichen von der Anwesenheit des Leinöles, selbst wenn es in geringer Menge vorhanden ist, betrachten können. Ob es gleich aber unter gewissen Umständen als eine Probe dient, können wir doch kein Vertrauen in dasselbe setzen; denn wenn das Oel zuvor mit ein wenig Chlorkalk gemengt wird, wie diess Dr. Davidson bei Entfärbung des Palmöles empfiehlt, so nimmt, obgleich die Farbe nicht zerstört wird, doch der Alkohol keine Färbung an. Wurde auf diese Weise mit Chlorkalk behandeltes Oel im Verhältniss von $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{3}$ mit andern Oelen vermischt, so färbte die Mischung den Alkohol nicht, und das Oel selbst ertheilte beim Schütteln mit Alkohol ihm keine Farbe. Obgleich wir nun, wenn beim Schütteln eines Oeles mit Alkohol letzterer eine gelblich-grüne Farbe annimmt, schliessen können, dass es verfälscht ist, so ist doch diess keinesweges ein sicherer Beweis, dass keine Verfälschung stattfindet, wenn der Alkohol sich nicht färbt.

A. Fyfe.

XXXI.

Ueber die beste Methode Gas zur Erzeugung von Hitze zu verbrennen.

Von

JOHN ROBISON.

(*The Edinb. new Phil. Journ. Januar – April 1840. S. 291.*)

Wenn Kohlenwasserstoffgas zur Erzeugung von Hitze gebraucht wird, so verlangt man selten, dass es zugleich auch zum Leuchten diene. Die Verbrennung lässt sich daher auf irgend eine angemessene Weise leiten, ohne dass man sucht