

## Zur Prüfung des Bergamottöles auf Reinheit.

Von

Prof. Dr. Arthur Boroträger.

Nachdem bereits Kremel<sup>1)</sup> und Williams<sup>2)</sup> die Verseifungszahl von Mustern Bergamottöls bestimmt hatten, ist von dem weltberühmten Leipziger Hause Schimmel & Co.<sup>3)</sup> eine Reihe wichtiger Angaben über den Procentgehalt des Bergamottöles an Linalylacetat,  $C_{10}H_{17}O \cdot C_2H_5O$ ,<sup>4)</sup> gemacht worden. Da nach diesen Mittheilungen der Gehalt des reinen Oeles an Procenten jenes Acetates ein ziemlich constanter ist, so ergibt sich für die Prüfung des Bergamottöles ein neuer und rationellerer Weg, indem jener Ester der eigentliche Träger des specifischen Geruches dieses ätherischen Oeles ist. Die Methode zur Bestimmung des Linalylacetats<sup>5)</sup> unterscheidet sich im Wesentlichen nicht von dem zur Ermittlung der sogenannten Verseifungszahl oder Koettstorfer'schen Zahl bei Fettkörpern üblichen Verfahren.<sup>6)</sup> Man kocht nämlich 1—2 g des ätherischen Oeles mit 10—20 cc  $\frac{1}{2}$  normaler alkoholischer Kalilauge 1—2 Stunden am Rückflusskühler, verdünnt mit Wasser und titirt mit  $\frac{1}{2}$  Normalschwefelsäure zurück, wobei Phenolphthaleïn als Indicator dient. Es liegen nun alle Daten vor zur Berechnung auf Procente an Linalylacetat. Der Gehalt des Bergamottöles an freier Säure, kann gewöhnlich vernachlässigt werden, weil er zu gering ist, um das Resultat namhaft zu beeinflussen. Um ihn eventuell zu bestimmen, titirt man das Bergamottöl in kalter alkoholischer Lösung mit Kalilauge. Nach jenem Prozesse haben Schimmel & Co. in einer Anzahl von Bergamottölen des Handels 34—43 % und in einem von ihnen selbst ausgepressten Oele 45 % an jenem Ester gefunden. Geringerwerthige Waare, wie die

---

1) Chem. Centralblatt 1888, S. 1418.

2) Chem. News 60, 175 (1889).

3) Berichte von Schimmel & Co., April 1892, S. 23; April 1893, S. 19; October 1893, S. 14, 53; April 1894, S. 21; October 1894, S. 15, 63, 64; April 1895, S. 26, 27; diese Zeitschrift 32, 490; 33, 756.

4) Vergl. Semmler und Tiemann, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1892, S. 1180; Bertram u. Walbaum, Journal f. praktische Chemie [2] 45, 590 (1892).

5) Bericht von Schimmel & Co., October 1894, S. 63.

6) Diese Zeitschrift 21. 394 (1882).

aus vorzeitig abgefallenen Früchten durch Pressen und namentlich die aus solchen Früchten oder aus Pressrückständen durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene, enthält viel weniger Ester. Helbing und Passmore<sup>1)</sup> haben in einem Bergamottöle 42,4 % Linalylacetat gefunden.

Nach Einsicht in die citirte Litteratur habe ich meinen Assistenten, Herrn Dr. J. Campolo aus Reggio-Calabria, veranlasst, eine Anzahl von Bergamottölen unzweifelhafter Reinheit nach obiger Methode zu analysiren. Die dabei gewonnenen Resultate sind deshalb besonders werthvoll, weil genannter Herr jenes ätherische Oel im Grossen selbst producirt und daher eher als so mancher Andere in der Lage ist, sich wirklich authentische Muster davon zu verschaffen.

Das Nähere über die angestellten Untersuchungen ist in einer Abhandlung zu finden, welche Herr Campolo kürzlich<sup>2)</sup> veröffentlicht hat. Hier will ich aus den Ergebnissen nur Folgendes hervorheben: Für 5 Muster Bergamottöl, welche durch blosses Pressen aus gesunden und technisch reifen Früchten erhalten worden waren, ergaben sich 38,5—42,0 % an Linalylacetat. Indessen sind von diesen Werthen 1—2 % abzuziehen, als nicht flüchtigen, verseifbaren Körpern (Harzen, Wachsarten, Fettkörpern) entsprechend, wie durch Verseifung des Verdampfungsrückstandes festgestellt worden ist. Um die Verseifungszahl des Bergamottöles für diese fremden Stoffe zu erfahren, welche in dem nicht destillirten Oele stets gelöst sind, wurden 2—3 g des letzteren auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch vollständig verschwunden war, um dann den Rückstand mit Alkohol aufzunehmen und nun wie üblich zu verseifen und so weiter. Es haben sich so, als jenen nicht flüchtigen Substanzen entsprechend, 0,92—2,13 % Linalylacetat ergeben. Durch Abziehen dieser Werthe von den obigen wurden die corrigirten Gehalte an Linalylacetat für jene 5 Muster zu 37,6—39,9 % gefunden.

Da das am häufigsten zur Verfälschung des Bergamottöls angewendete Mittel das Terpentinöl ist, so wurde auch in 5 in Neapel gekauften Mustern des letzteren der scheinbare Estergehalt nach obiger Methode bestimmt. Die natürlich auch hier auf Linalylacetat berechneten Resultate schwankten zwischen 1,1—1,5 %. Man kann somit nach jenem Verfahren eine starke Verfälschung des Bergamottöles mit Terpentinöl

---

1) Helb. Pharm. Rec. Jan. 1893.

2) Le Stazioni sperimentali agrarie italiane 28, 433 (1895).

constatiren. Da indessen nach den Angaben von Schimmel & Co. Differenzen von 9 % in den Gehalten des Bergamottöls an Linalylacetat (34—43 %) vorkommen sollen, welche Unterschiede mir aber, auf Grund der oben mitgetheilten hiesigen Resultate, als zu bedeutend erscheinen, so liesse sich immerhin ein an Ester reiches (43 % enthaltendes) Product mit ziemlich viel Terpentinöl (25 %) versetzen, ohne dass der Gehalt an Linalylacetat unter die niedrigste Grenze von 34 % sänke. Letztere rathe ich, auf 38 zu erheben, um jenen Betrug zu erschweren. Man könnte dann einem Bergamottöle mit 42 % Linalylacetat nur noch 10 % Terpentinöl zusetzen, ohne dass der Estergehalt des Gemisches unter die niedrigste Grenze fiel.

Weniger einfach liegen die Verhältnisse, wenn der sachkundige Fälscher dem Bergamottöle ausser dem Terpentinöle noch solche Substanzen einverleibt, welche ebenfalls verseifbar sind, also die Erniedrigung des Estergehaltes durch den Terpentinölsatz zu verdecken geeignet sind. Zu diesen Körpern gehören die fetten Oele und vielleicht auch noch andere Stoffe, welche den Geruch des Bergamottöls nicht beeinträchtigen und in diesem leicht löslich sein müssten (anderweitige Ester, Anhydride organischer Säuren, Harze und so weiter). Im Hinblicke auf die Möglichkeit einer derartigen Verfälschung darf man sich natürlich nicht mit der blossen Esterbestimmung begnügen, sondern muss noch weitere Proben anstellen, wie dies denn auch Schimmel & Co. angerathen haben.

Unter anderem empfehlen die genannten Autoren<sup>1)</sup>, mit Rücksicht auf eine etwaige Gegenwart von fetten Oelen, die Bestimmung der bei 100° C. nicht flüchtigen Antheile in solchen Bergamottölen, welche sich in 1½—2 Volumen 80 procentigen Alkohols nicht klar auflösen. Man erhitzt 2—5 g des fraglichen Oeles auf dem Wasserbade, bis der Rückstand geruchlos geworden ist, und wägt diesen. Er soll nicht mehr als 6 % vom Gewichte des ätherischen Oeles ausmachen. Bei obigen fünf hier untersuchten authentischen Mustern wurden 4,2—5,7 % Verdampfungsrückstand gewonnen.

Was die Frage der Möglichkeit eines gleichzeitigen Zusatzes von Kolophonium mit dem Terpentinöle anbelangt, so sei bemerkt, dass das Bergamottöl, ebenso wie Terpentinöl, eine gewisse Menge Kolophonium

---

<sup>1)</sup> Berichte von Schimmel & Co., April 1891, S. 15; October 1894, S. 64; April 1895, S. 27.

aufflöst. Im Falle eines stärkeren solchen Zusatzes würde das Gewicht des Verdampfungsrückstandes zu hoch resultiren, und ausserdem würde das fragliche flüssige Gemisch einen relativ hohen Gehalt an freier Säure (Abiätinsäure und so weiter<sup>1)</sup>) aufweisen. Schon die letztere Thatsache würde Verdacht erwecken, auch wenn die Verseifungszahl als richtig resultiren sollte.

Portici, Gabinetto di Tecnologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

## Mittheilungen über das Schwarzwerden der Gemüseconserven in Weissblechdosen.

Von

Dr. A. Rössing.

(Aus dem chem. Laboratorium von Dr. R. Frühling & Dr. J. Schulz in Braunschweig, Inhaber Dr. R. Frühling und Dr. A. Rössing.)

Die in den letzten Jahren vielfach von Gerichten und Privaten, Inhabern grosser Conservenfabriken und Weissblechdosen-Fabrikanten an uns ergangenen Aufforderungen, den Grund des Verderbens, beziehungsweise Schwarzwerdens, von Gemüse-, besonders Erbsen-Conserven, zu ermitteln, haben uns veranlasst, durch eine Anzahl im Kleinen wie im Grossen angestellter Versuche möglichst Licht auf diesen Uebelstand zu werfen und somit uns eine nicht kleine Menge von Erfahrungen sammeln lassen. Sind die Versuche auch noch nicht als abgeschlossen zu betrachten — die Methoden des Conservirens, die Beschaffenheit der Conservenbüchsen und das Verfahren ihres Verschlusses sowohl wie die Natur der zum Conserviren gelangenden Gemüse, ihres verschiedenen Wachsthums nach Verschiedenheit des Bodens und der Witterungseinflüsse in den verschiedenen Jahren und der Gegenden sind zu mannigfaltiger Art —, so glauben wir doch schon jetzt damit an die Oeffentlichkeit treten zu müssen, um womöglich weitere sachgemässe Untersuchungen, auch von anderer Seite, zu veranlassen. So allein kann den zum Theil nur auf mehr oder weniger glaubhaften Vermuthungen basirenden, häufig sogar gänzlich ungerechtfertigten und unwissenschaftlichen Aeusserungen und Beugtachtungen entgegen getreten werden, wie sie uns leider schon mehrfach vorgelegen haben.

<sup>1)</sup> Siehe Benedikt, Analyse der Fette u. s. w., 2 Aufl. (1892) S. 171.