

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 221—224

Aufsatzteil

18. September 1917

## Neue Ölquellen.

Von N. &amp; H.

(Eingeg. 8./8. 1917.)

Vor einiger Zeit wiesen wir in dieser Zeitschrift (29, I, 337 [1916]) auf die Lindenfrüchte als eine geeignete Ölquelle hin, indem wir gleichzeitig darauf aufmerksam machten, daß das Öl nicht durch Pressung, sondern durch Extraktion gewonnen werden müsse, da sonst in den holzigen Schalen zuviel Öl zurückgehalten wird. Der Kriegsausschuß für Öle und Fette erklärte darauf (Angew. Chem. 29, I, 363 [1916]), daß unser Laboratoriumsversuch nicht maßgebend sei, da seine eigenen „Schlagversuche“ ein anderes Ergebnis gehabt hätten. Daraufhin konnten wir (Angew. Chem. 30, I, 16 [1917]) bei einem größeren, mit 100 kg in der Fabrik durchgeführten Versuche unseren Laboratoriumsbefund bestätigen. Inzwischen ist es uns gelungen, eine noch größere Menge von Lindenfrüchten, nämlich 763 kg zu erhalten und zur Verarbeitung zu bringen. Wir stellten im Laboratorium einen Gehalt von 12,7% Öl fest. Die Früchte wurden auf einem Walzenstuhl gemahlen, gleichmäßig gemischt und der Extraktion mit Benzin unterworfen. Wir gewannen 89 kg = 11,65% Öl, während wir im Rückstand noch 0,9% feststellten; 0,15% sind demnach verloren gegangen und in den Apparaten hängen geblieben. Es ist uns also gelungen, den Ölgehalt der Früchte mit einer Ausbeute von 92% zu fassen. Dieser Großversuch ist eine neue, volle Bestätigung der von uns früher mitgeteilten Ausbeute und Gewinnungsmöglichkeit im Großbetrieb.

Die Lindenfrüchte selbst waren verschiedener Art; von sachverständiger Seite sind uns die Früchte bestimmt worden als von *Tilia grandifolia*, *parvifolia*, *vulgaris*, *tomentosa* herrührend. Zum einen Teil waren die Früchte dadurch gewonnen worden, daß sie mit Stangen von den Bäumen geschüttelt und auf darunter ausgebreiteten Tüchern aufgefangen wurden. Zum anderen Teil waren die Früchte aber lediglich durch Zusammenkehren auf Plätzen und Straßen gesammelt worden. Diese enthielten natürlich allerlei Blätter, Zweigreste und andere Unreinigkeiten, sie waren feucht und muffig. Bei der Durchführung des Großversuches konnten wir diese schlechten Früchte von den guten, abgeschlagenen nicht trennen, was leider zur Folge hatte, daß wir nicht, wie bei unseren früheren Versuchen im Laboratorium ein schönes helles, sondern ein dunkles grünschwarzes Öl bekamen, mit dem hohen Gehalt von 22% freier Fettsäure. Unter diesen Umständen verzichteten wir darauf, die ganze erhaltene Ölmenge zu entsäuern und zu entfärbten.

Versuche zeigten, daß sich die Linden s a m e n aus den Früchten ohne Schwierigkeit herausschälen lassen. Wir konnten dies im Laboratorium durch Reiben der Früchte in der Hand oder zwischen Brettern und Herauslesen der Kerne unschwer bewerkstelligen; für den Großversuch waren leider keine passenden Maschinen zur Stelle. Das aus diesen enthülsten Samen gewonnene Öl ist in rohem Zustande schön hellgelb, von angenehmem Geruch und ausgezeichnetem Geschmack. Wir fanden in den Samen einen Gehalt von 28% Öl,

was dem Ölgehalt unserer übrigen einheimischen Ölplanten ungefähr entspricht, aber von der merkwürdigen Angabe des Schrifttums von 58% immer noch erheblich abweicht.

Der Versuch beweist von neuem, daß wir in den Linden eine hochzuschätzende Ölquelle besitzen, die auch in Friedenszeiten nicht zu verachten ist, und daß die Früchte sich auch ohne große Schwierigkeit sammeln lassen, sobald die Einsammlung nur gehörig organisiert wird. Auch in diesem Jahre sind die Linden reich mit Früchten behangen, die eine ergiebige Ernte versprechen. Möge sie nicht ungenutzt bleiben! Von den Händlern, welche vor dem Kriege die Lindenfrüchte zu annehmbarem Preise lieferten, sind aber sofort, als die Nachfrage zu Versuchszielen eintrat, solche Phantasiepreise verlangt worden, daß selbst in der jetzigen Kriegszeit eine Ölgewinnung aus Lindenfrüchten zu diesen Preisen nicht durchführbar wäre.

Von größtem Interesse für Deutschland ist auch das Öl unserer heimischen Nadelhölzer.

Wie wir sehen, ist der Gehalt des Öles in diesen Früchten sehr hoch. Das Öl selbst ist hell, von angenehmem Geruch, wohlgeschmeckend und wird in raffiniertem Zustand ebenfalls ein willkommenes Speiseöl darstellen. Wie bekannt dienen die Kerne der Zirbelkiefer in den Gegenden, in denen dieser Baum vorkommt, geradezu als Leckerbissen für Kinder. Die große Ähnlichkeit, ja fast vollständige Übereinstimmung der Hauptkennzahlen dieser Öle mit denen des Leinöls, die wir in der Tabelle mit aufgeführt haben, deutet schon an, daß sie trocknende Eigenschaften besitzen müssen. In der Tat konnten wir solche Eigenschaften feststellen und fanden, daß z. B. das Fichtenöl in dünner Schicht auf eine Glasplatte gestrichen, innerhalb dreier Tage eingetrocknet war. Im Schrifttum<sup>1)</sup> ist diese trocknende Eigenschaft der Tannenöle erwähnt, auch scheinen danach diese Öle stellenweise in kleinerem Umfange gewonnen zu werden oder gewonnen worden zu sein, doch ist die Kenntnis der trocknenden Eigenschaft zweifellos in weiten Kreisen unbekannt. Die Öle selbst sind wenig oder fast gar nicht untersucht, es ist aber in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten auf das Fichtenöl hingewiesen worden.

Wir haben also auch in unseren deutschen Nadelwäldern eine große Ölquelle an der Hand. Die Früchte werden schon in erheblichen Mengen gesammelt, die Samen daraus in den sog. Klenganstalten gewonnen und in den Handel gebracht, sie sind aber bisher im wesentlichen wohl nur zu Saatzwecken gebraucht worden. Das Einsammeln dieser Samen ist also schon jetzt organisiert und braucht nur weiter ausgedehnt zu werden. Preßt man die Früchte aus, so wird man ein sehr feines Speiseöl bekommen. Extrahiert man den Rest, so kann noch ein etwas harziges, aber immer noch ausgezeichnetes Firnisöl erhalten werden.

Über U l m e n ö l teilten wir in dieser Zeitschrift (29, I, 363 [1916]) eine Untersuchung mit, bei welcher wir den auffallend hohen Gehalt von 10% an Unverseifbarem festgestellt hatten. Dieser hohe

<sup>1)</sup> Hefter, Technologie der Fette und Öle, Berlin. S. 151—152.

	Leinöl	Zirbelkiefer	Kiefer	Fichte	Lärche
Säurezahl . . . . .		2,5	14,4	5,0	14,0
Verseifungszahl . . . . .	(187,6—195,2)	194,0	193,0	191,7	199,0
Jodzahl . . . . .	(171—199)	173,1	184,0	191,0	152,0
Unverseifbares . . . . .	(0,4—1,9)	1,57%	1,17%	0,93%	3,13%
Refraktion (bei 25°) . . . . .	(81,4—87,5)	75,3	80,1	79,9	87,8
Jodzahl der Fettsäuren . . . . .		175,3	187,9	195,5	—
Verseifungszahl der Fettsäuren . . .		175,3	201,5	205,0	—
Schnellpunkt der Fettsäuren . . . .		199,3	fl.	fl.	—
Farbe des Öles . . . . .		hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb
Geruch des Öles . . . . .		harzig	harzig	harzig	harzig
Anssehen des Unverseifbaren . . . .	{	gelbbraun	gelb	gelb	gelb
Gehalt der Samen an Öl <sup>1)</sup> . . . .	(32—36 %)	wachsartig	wachsartig	wachsartig	wachsartig
		17,9%	26,7 (27,7)	31,5—32,7 (32)	9,1 (10,6)

<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Zahlen sind Literaturangaben (Hefter und Ulzer-Klimont).

Gehalt veranlaßte uns zu einer Nachprüfung an Früchten dieses jähriger Ernte, welche ergab, daß das Öl aus den Samen und aus den geflügelten Samenhülsen wesentlich verschieden ist.

Es gelang uns, auf einfache Weise die Flügel von den Samen zu trennen. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei ungefähr 100° lassen sich die Früchte in der Hand leicht zerreißen. Beim Wegblasen der leichten Flügelteilchen mit Hilfe eines Luftstromes bleiben die Samen übrig. Aus 335 g ganzen Früchten erhielten wir auf diese Weise 192 g Hülsen und 108 g Samenkerne bei 35 g Trockenverlust. Die Kerne wurden auf einer Kaffeemühle gemahlen und mit Petroläther ausgezogen. Wir fanden in den Samen 28,6% Öl. Das Öl war flüssig, von heller, gelbgrüner Farbe und angenehmem Geruch. Verseifungszahl 273,8, Säurezahl 29,9, Jodzahl 25,2, Unverseifbares 1,35, spez. Gewicht 0,921 bei 22°, 0,928 bei 17° (Alkohol-Schwimmethode).

Aus den von den Samen entfernten Hülsen konnten wir mit Benzol 2,25% eines weichen Wachses ausziehen mit einem Gehalt von 26,1% eines hart wachsartigen, orangefarbenen Unverseifbaren. Die Farbe des Wachses ist grünschwarz, doch ist hierbei zu berücksichtigen, daß das Wachs in Ermangelung von Petroläther mit Benzol ausgezogen werden mußte (auch bei den weiter unten mitgeteilten Versuchen waren wir teilweise gezwungen, Benzol statt Petroläther anzuwenden.) Benzol löst aus den Früchten in der Regel Farbstoffe mit heraus, die das Aussehen und gegebenenfalls den Geschmack wesentlich, die Ausbeuteziffer sowie die Kennzahlen des Öles jedoch kaum zu beeinflussen pflegen. Da wir bei unserer früheren Untersuchung die Samen nicht von den Hülsen getrennt hatten, enthielt das Mischöl natürlich das Unverseifbare des Hüsenwachses, woraus sich unser damaliger hoher Befund erklärt.

Nach Fertigstellung der vorstehenden Untersuchung fanden wir in der Chem. Revue 1912, 43, eine Untersuchung des Ulmenöls von Pawlenko, allerdings unter einer Überschrift, unter welcher man dieses Öl nicht vermuten kann. Unser jetziger Untersuchungsbefund stimmt mit den dort mitgeteilten Angaben bis auf das spez. Gewicht gut überein. Von Interesse ist die Ähnlichkeit der Kennzahlen mit denen des Cocosöles, worauf von Pawlenko hingewiesen wird.

**E s c h e n ö l.** Wir trennten mit der Hand die Samenkerne von der geflügelten Samenhülle der Eschenfrucht. Aus 100 g Früchten wurden 59,5 g Kerne und 40,5 Hülsen erhalten. Die Hülsen enthielten 0,88% halbfestes Wachs von graugrüner Farbe (mit Petroläther ausgezogen) mit ungefähr 50% Unverseifbarem. Aus den Kernen erhielten wir mit Petroläther 21,77% Öl. Dieses Öl war hellgrünlich, von würzigem Geruch und brennend gewürzigem Geschmack, Verseifungszahl 162,55, Säurezahl 3,97, Jodzahl 140,5, Unverseifbares 9,39%, spez. Gew. 0,922 bei 25° und 0,929 bei 16°,5 (Alkoholschwimm-Methode.) Auffallend ist der Gehalt an Unverseifbarem, von dessen Richtigkeit wir uns durch dreimalige Wiederholung der Bestimmung überzeugten (9,75; 9,72; 9,3%).

Wir finden sowohl bei der Ulme wie bei der Esche in den Hülsen einen Fettstoff von wesentlich anderer Beschaffenheit als in den Samenkernen. Bei vielen anderen Früchten wird es nicht anders sein. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, in den Angaben des Schrifttums deutlicher, als es vielfach geschieht, zum Ausdruck zu bringen, ob das untersuchte Öl aus den ganzen Früchten oder nur aus den Kernen gewonnen ist.

**A k a z i e n.** An den Straßen- und Eisenbahndämmen und -einschnitten sind ebenso wie an sonstigen Hängen in den letzten Jahren viel Akazien gepflanzt worden, welche in diesem Jahre überreich geblüht haben. Die Einerntung dieser Früchte dürfte sich leichter gestalten als die vieler anderer Baumfrüchte, da die in Betracht kommenden Akazien meist niedrig sind. Die Samen lassen sich aus den Hülsen ebenso leicht trennen, wie Bohnen und Erbsen, es erübrigts sich dader in diesem Falle, den Ölgehalt der ganzen Frucht zu bestimmen. Es ist für die nachstehende Untersuchung infolgedessen nur das aus den Samen gewonnene Öl verwandt worden. Die Samen sind sehr fest und zähe und infolgedessen zur Pressung ebenso ungeeignet wie die Spargelsamen; es kommt wie bei diesen nur die Extraktion in Betracht, welche nach dem Zerkleinern leicht von statthen geht. Das Öl ist mit Benzol ausgezogen tiefgelb. Ausbeute 12,56% der Samen. Säurezahl 4,83%, Verseifungszahl 181,3, Jodzahl 158,8, Unverseifbares 2,5%, spez. Gew. 0,9365 bei 18° (Pyknometer).<sup>2)</sup>

**S p a r g e l ö l.** Wir halten es nicht für überflüssig, unseren in dieser Zeitschrift (29, I, 337 [1916]) gebrachten Hinweis auf die

<sup>2)</sup> Während der Drucklegung dieser Arbeit lesen wir, daß der Kriegsausschuß für Öle und Fette das Einsammeln der Akaziensamen angeordnet hat.

Spargelsamen als Ölfrucht zu wiederholen. Auch von anderer Seite sind inzwischen erfolgreiche Versuche damit gemacht worden (Weser Ztg. 1917, 25. Apr.).

**E f e u s a m e n ,** lufttrockene Früchte, ohne Stiele lieferten 20,4% eines gelbgrünen Öles von schwach firmisartigem Geruch, Säurezahl 57,7, Verseifungszahl 189,0, Jodzahl 103,7, Unverseifbares 0,3%, Refraktion bei 25° 59,6 spez. Gew., bei 15° 0,918. Aussehen des Unverseifbaren: gelblich, krystallinisch.

**B e s e n g i n s t e r ,** Sarothamnus scoparius. Die enthüllten Samen geben 7,2% eines gelbbraunen Öles. Nicht näher untersucht.

[ Alles in allem sehen wir, daß unser Vaterland über eine große Anzahl von Ölfrüchten verfügt, aus denen ein Ölgewinnung nicht nur jetzt in Kriegszeiten, sondern auch später wohl lohnend sein dürfte. Aber darüber hinaus sehen wir, namentlich nachdem sich durch die Versuche des Kriegsausschusses sogar die ölarme Rosskastanie als lohnender Ausgangsstoff erwiesen hat, daß wohl kaum irgend ein Same vorhanden ist, bei dem sich in der jetzigen Zeit die Ölgewinnung nicht lohnen würde. Viele Samen sind von uns untersucht worden, eine noch größere Anzahl von anderen Forschern, und alle haben gezeigt, daß fast überall Öl zu finden ist. Vom vaterländischen Frauenverein sind im vorigen Jahre die Obstkerne gesammelt worden, aus denen nach Angaben des Kriegsausschusses für Öle und Fette eine ganz beachtliche Menge Speiseöl gewonnen worden ist. Wir möchten anregen, daß der vaterländische Frauenverein seine Sammlung nicht nur auf die Obstkerne beschränken möge, sondern vielmehr jegliche Samen einsammeln läßt, deren man überhaupt habhaft werden kann, Samen von den Bäumen in den Parks, an den Landstraßen und von den Unkräutern im Chausseegraben. Erscheint die geerntete Menge von den einzelnen Samen nicht groß genug, um jede Sorte für sich von der Großindustrie verarbeiten zu lassen, so kann man getrost verschiedene Samen zusammengeben und gemeinsam der Extraktion unterwerfen. Während bei der Ölgewinnung durch Pressen oder Schlagen bis zu einem gewissen Grade auf die Eigenart der verschiedenen Samen Rücksicht genommen werden muß, ist dies bei der Extraktion weit weniger nötig. Vor allen Dingen ist es gleichgültig, ob einzelne Samenarten oder Gemische zur Verarbeitung kommen. Auch eine Enthüllung der Samen wird hier in vielen Fällen umgangen werden können. Ist die Beschaffenheit der Samen zu schlecht, um Speiseöl zu liefern, so können sie doch ein brauchbares Seifenöl geben. Es liegt kein Grund vor, in der jetzigen Zeit irgendeinen Samen, der sonst nicht verwendet würde, nicht zu sammeln.

[A. 88.]

## Fortschritte auf dem Gebiet der Chemie der ätherischen Öle und Riechstoffe.

(August 1916 bis August 1917.)

Von A. RECLAIRE.

(Fortsetzung von S. 218.)

Die Aussichten für die Rosen ernte in der Türkei sind infolge Arbeitermangel und Rückgangs der Anbaufläche sowie des Mangels an Brennholz, worunter die Destillation leidet, ungünstig, so daß mit einem Rückgang des Ertrages gerechnet wird. Auch in Bulgarien wird eine schlechte Ernte erwartet. Nicht nur ist die Rosenernte an und für sich minderwertig, sondern die Arbeiterinnen, die mit dem Einsammeln der Rosen beschäftigt sind, fordern derartig hohe Löhne, daß viele Besitzer von Rosengärten sogar auf das Abpflücken und Verwertern der Rosen verzichtet haben<sup>31)</sup>). — Über die Möglichkeit der Gewinnung von Terpen in Produkten im Deutschen Reich besteht schon eine ziemlich umfangreiche Literatur, in der verschiedene Ansichten vertreten sind. Am günstigsten erscheint wohl das Verf. von Wislicenus<sup>32)</sup>, nach dem Terpentin in Flaschen gesammelt wird, die in auf bestimmte Weise gehoberte Verwundungen der Stämme passen, so daß kein Terpentin oder Terpentiniöl verloren gehen kann, wie dies bei allen anderen Verf. der Fall ist. Verkrustung der Wundflächen durch eingetrockneten Terpentin findet auch nicht statt. Der in Flaschen gesammelte Terpentin hat vorzügliche Eigenschaften, enthält 32% hauptsächlich aus  $\alpha$ -Pinen bestehendes Terpentiniöl und ein hellgelbes Kolophonium. In Spanien hat sich die Terpentingewinnung in den letzten Jahren stark entwickelt. Im Jahre 1912 wurden 10 959 571 lbs. Terpentiniöl, 37 082 445 lbs.

<sup>31)</sup> Angew. Chem. 30, III, 339, 374 [1917].

<sup>32)</sup> Forstliche Wochenschr. Sylva 1917, Nr. 11; Angew. Chem. 30, II, 274 [1917].