

Mittheilungen aus der Praxis der Stärkefabrikation.

Von

H. Schreib.

I. Über die Bestimmung der Stärke in Getreidearten und Werthschätzung der letzteren zur Stärkefabrikation.

In dieser Zeitschrift sind mehrfach die verschiedenen Verfahren der quantitativen Bestimmung von Stärke behandelt, besonders auch in ihrer Anwendung zur Ermittlung des Stärkegehalts in den Getreidearten. Eine Äusserung über diesen Gegenstand vom Standpunkt des Stärketechnikers dürfte daher von Interesse sein.

Es steht jedenfalls fest, dass die directe Bestimmung der Stärke in Körnerfrüchten in vielen Fällen grossen Werth für die Praxis hat, wenn es auch wohl nirgend üblich ist, dass die Früchte nach den Procenten des Stärkegehalts bezahlt werden. Dies hat seinen Grund einestheils in der Unvollkommenheit der analytischen Verfahren, andererseits kommt aber auch in Betracht, dass ausser dem Stärkegehalt noch andere Factoren mit in Rechnung gezogen werden müssen, z. B. die in den Früchten vorhandene Nichtstärke, deren Menge und Beschaffenheit.

Die Unvollkommenheit der Verfahren zur Stärkebestimmung liegt namentlich darin, dass durch die Analyse nur mehr oder weniger genau angegeben wird, wie viel Stärke überhaupt vorhanden ist, aber die Beschaffenheit der Stärke wird nicht ermittelt. Es wird bei der chemischen Bestimmung also die sämmtliche Stärke in solchen Früchten, die durch Nässe, Selbsterhitzung u. dgl. gelitten haben, als Stärke gefunden, einerlei ob dieselbe verändert ist oder nicht. Derartige Beschädigung der Früchte verursacht aber stets die Veränderung eines mehr oder weniger grossen Theils der Stärke, indem dieselbe in eine lösliche Form übergeführt wird. Für die Gährungsgewerbe mag das meist ziemlich gleichgültig sein, aber nicht für die Stärkefabrikation. Bei dieser geht lösliche oder aufgequollene Stärke im Betriebe verloren. Zuweilen ist dann auch die gewonnene Stärke von schlechter Beschaffenheit. Der Stärkefabrikant kann sich daher nicht allein auf die chemische Analyse verlassen, besonders nicht auf die Stärkebestimmung allein, hier müssen noch mikroskopische und physikalische Prüfungen aushelfen.

Wie ich schon erwähnte, ist ferner noch ausser der Stärke die Art und Menge der

Nichtstärke in den Früchten von Bedeutung. Bei den meisten Früchten, welche zur Stärkebestimmung verwandt werden, sind die Proteine diejenigen Bestandtheile, die bei der Werthschätzung hauptsächlich beachtet werden müssen. Zuweilen haben dieselben einen gewissen Werth, z. B. der Kleber im Weizen, welcher, als sogenannter Wiener Leim oder Schusterleim präparirt, einen höheren Preis besitzt als die Stärke. Meistens ist dies aber nicht der Fall.

Bei der Fabrikation von Reisstärke, und dasselbe gilt auch wohl von Maisstärke, liebt man den Kleber nicht, und es muss daher Sorge des Fabrikanten sein, Reis zu erhalten, der an Proteïn arm ist. Die Proteïne im Reis sind ziemlich werthlos, es ist ja möglich, dass man noch lernen wird, sie höher zu verwerthen, heute haben sie nur Futter- oder Düngerwerth. Gegen die Proteinstoffe im Reis spricht ferner, dass dieselben, wenigstens theilweise, sehr schwierig von der Stärke zu trennen sind. Das Proteïn, oder um den technischen Ausdruck zu gebrauchen, der Kleber nimmt im Verlauf des Betriebes leicht eine schleimige, schwammige Beschaffenheit an und hält dann mit grosser Hartnäckigkeit Stärke zurück, welche durch Anwendung der gebräuchlichen mechanischen Mittel, als Schleudern, Cylindersiebe, Pressen u. dgl. nicht herausgeholt werden kann. Man muss rechnen, dass auf jedes Procent Proteïn 1 Proc. Stärke in den Abfällen verloren geht. Es ist demnach durchaus nöthig, die Menge des Klebers zu wissen; der Stärkegehalt kann allein nicht entscheiden, welche von zwei Reisprouben die beste ist.

So ist z. B. ein Reis mit 78 Proc. Stärke und 4 Proc. Proteïn für die Stärkefabrikation werthvoller als ein solcher mit 80 Proc. Stärke und 8 Proc. Proteïn, obgleich letzterer der stärkereiche ist. Für die Fabrikation muss eben berechnet werden, dass ersterer 74 Proc. und letzterer nur 72 Proc. gewinnbare Stärke enthält. Die Menge der letzteren findet man durch Abzug des Proteïns von der Stärke.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass es für den Stärkefabrikanten ebenso wichtig ist, die Menge des Proteïns zu erfahren wie den Stärkegehalt.

Von den ausser Proteïn zur Nichtstärke gehörigen Stoffen schwanken nur zwei in etwas grösseren Grenzen, nämlich Feuchtigkeit und Asche; die Menge der übrigen Bestandtheile: Fett, Zucker, Gummi und Cellulose sind in dem zur Reisstärkefabrikation fast ausschliesslich verwendeten Bruchreis sehr gleichmässig, so dass man stets eine bestimmte Zahl dafür ansetzen kann.

Da, wie oben ausgeführt, die Proteinbestimmung in jedem Falle, und zwar möglichst genau gemacht werden muss, es ferner wichtig ist, auch Feuchtigkeit und Asche zu bestimmen, die übrigen Nichtstärkebestandtheile in kaum wechselnden Mengen vorhanden sind, wird im Laboratorium der hiesigen Reisstärkefabrik nur Protein, Feuchtigkeit und Asche bestimmt und zu der erhaltenen Summe eine feste Zahl für Fett, Zucker, Gummi und Cellulose zugezählt, der Rest ergibt dann den Stärkegehalt.

Dieses Verfahren wird allerdings nur bei Bruchreis angewandt, welcher, wie schon erwähnt, fast allein zur Reisstärkefabrikation benutzt wird. Bruchreis ist der Abgang aus dem polirten Reis und besteht aus den kleinen und zerbrochenen Körnern desselben, welche man, da für Speisezwecke viel auf grosse Körner gegeben wird, aussichtet. Der Bruchreis stellt also nur den innern Kern des Reiskorns dar, die äussere Schicht, die sogenannte Silberhaut, ist völlig entfernt. Letztere ist verhältnissmässig bedeutend reicher an Protein und Fett als der innere Kern, auch ist die Menge des Fettes und der Cellulose in ihr stark schwankend. Das aus der Silberhaut gewonnene Reismehl enthält bis zu 16 Proc. Fett und 14 Proc. Protein, während der ganze Reis höchstens 9,0 Proc. Protein und 1,0 Proc. Fett enthält:

Die Summe der Nichtstärkebestandtheile, für welche ich eine feste Zahl ansetze, habe ich im Bruchreis um höchstens 0,5 Proc. schwankend gefunden. Hierbei kommt noch in Betracht, dass ein Minus des einen Bestandtheils meistens durch ein Plus des andern ausgeglichen wird. Die vielen von mir angestellten Untersuchungen haben mich überzeugt, dass bei dem von mir angewendeten Verfahren der Fehler bezüglich der gefundenen Stärkemenge jedenfalls nicht grösser ist, als bei der directen Bestimmung.

Zur directen Bestimmung der Stärke habe ich stets das Verfahren nach Lintner angewendet und dabei nicht selten Differenzen von etwa 1 Proc. gefunden, obgleich dasselbe mir noch immer andern Verfahren gegenüber die am besten übereinstimmenden Resultate ergab.

Bei den Inversionsverfahren werden Gummi und Zucker als Stärke gefunden, es muss also auch hier eine Correctur angebracht werden. Fehler, welche durch eine solche Correctur unter Zugrundelegung einer festen Zahl entstehen, können demnach auch bei der directen Stärkebestimmung vorkommen.

Es klingt ja im ersten Augenblick etwas sonderbar, wenn man vorzieht, statt der Bestimmung nur eines Stoffes mehrere andere

zu bestimmen. In Wirklichkeit ist aber im vorliegenden Falle letzteres viel einfacher. Die Stärkebestimmung nach Lintner ist immerhin etwas umständlich und verlangt grosse Aufmerksamkeit und viel Zeit. Jedenfalls ist es durch das von mir angewandte Verfahren viel schneller möglich, ein Urtheil über eine Probe zu erhalten, als mit dem Inversionsverfahren, da man bei diesem doch mindestens 6 Stunden im Druckfläschchen erhitzen muss. Die Stickstoffbestimmung verlangt wenig Aufmerksamkeit, die Bestimmung der Feuchtigkeit und Asche kann ich dem dazu angelernten Laboratoriumswärter überlassen. Es ist so möglich, eine Probe in etwa 4 Stunden fertig zu haben; das ist für die Praxis von grossem Werthe.

Das von Asboth veröffentlichte Verfahren der Stärkebestimmung mittels Baryt¹⁾ ist in seiner Ausführung jedenfalls sehr einfach und schnell, jedoch gibt dasselbe bei Früchten unsichere Resultate. Namentlich ist dies beim Reis der Fall, da bei diesem, auch in ganz feingemahlenem Zustande, die Verkleisterung sehr schwierig vor sich geht.

Die Prüfung des Reises auf die geschilderte Art hat hier für die Praxis sehr brauchbare Resultate gegeben, während die Beurtheilung der Proben nach der Stärkebestimmung allein häufig falsch ausfiel, da die Ausbeute im Betriebe dem analytischen Befunde durchaus nicht entsprach. Bei derartigen Fällen hatte die genaueste Nachuntersuchung der Proben und die sorgsamste Controle des Betriebes keine Aufklärung gegeben. Erst durch die Berücksichtigung des Proteingehaltes stellte sich heraus, dass dieser die Schuld trug.

Oben habe ich bemerkt, dass auch die Art des Proteins bei der Werthschätzung des Reises in Betracht kommt. In der Fabrikation wird bekanntlich der Reis, in welchem die einzelnen Stärkekörner sehr innig verkittet sind, in Natronlauge eingequellt. Hierbei löst sich ein Theil des Proteins, wodurch die Körner weich werden und nun leicht vermahlen werden können. Namentlich zerfallen dadurch auch die zusammengesetzten Stärkekörner in Einzelkörner, was sehr wichtig ist, da die grossen zusammengesetzten Körner entweder im Laufe der Fabrikation zusammen mit dem Kleber durch die feinen Seidensiebe ausgeschieden werden oder aber, wenn sie in die fertige Stärke gelangen, dieser schlechte Eigenschaft geben.

Je grösser der Theil des Proteins ist, welcher bei dem Einquellen in Lösung geht

¹⁾ Z. 1887 (2) S. 26; 1888 S. 232.

und so auf chemischem Wege entfernt werden kann, desto besser ist es für die Fabrikation, denn um so weniger Protein ist nachher im Betriebe mechanisch aus der Stärke abzuschneiden. Die Menge des löslichen Proteins ist im Reis aber ziemlich verschieden, es ist daher zur genauen Werthschätzung eines Reises zur Stärkefabrikation erforderlich, den löslichen Theil des Proteins zu bestimmen.

Vorstehende Mittheilungen habe ich gemacht, da ich annehme, dass dadurch manch werthvoller Fingerzeig gegeben wird. Ferner wollte ich darauf aufmerksam machen, dass die directe Stärkebestimmung allein, auch wenn sie, was jedenfalls sehr wünschenswerth ist, vervollkommenet wird, nicht immer dazu dienen kann, den Werth eines Rohstoffs für die Technik erkennen zu lassen. Für die Stärkefabrikation speciell wäre es sehr wichtig, Untersuchungsverfahren zu erhalten, welche die verschiedenen Zwischenstufen erkennen lassen, welche die Stärke auf ihrer Umwandlung bis zum Dextrin durchmacht.

II. Zur Prüfung der Stärke.

Die Prüfung der Stärke wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass eine bestimmte Menge derselben mit einer abgemessenen Menge Wasser zu Kleister verkocht wird. Den noch heissen Kleister gibt man in ein flaches Porzellanschälchen von etwa 60 cc Inhalt, so dass dasselbe vollständig damit gefüllt ist. Man beobachtet dann nach dem Erkalten des Kleisters, ob derselbe beim Umdrehen des Schälchens oder Halten desselben auf der Kante haften bleibt oder herausfließt.

So einfach die Ausführung dieser Prüfung ist, so wird man dennoch schlecht übereinstimmende Resultate erhalten, wenn die Zeit des Kochens nicht gleichmässig innegehalten wird.

Weizenstärke enthält fast stets freie Säure, Reis- und Maisstärke hingegen freies Alkali. Diese wirken bei etwas längerem Kochen auf die Stärke ein, es bildet sich lösliche Stärke bez. Gummi und der Kleister wird dünnflüssig.

Auch die Wahl des Kochgefäßes spielt eine grosse Rolle, es ist nicht einerlei, ob man Metall- oder Porzellangefässe anwendet. Erstere leiten die Hitze sehr schnell und bewirken dadurch, dass, wenn nicht während des Kochens stark gerührt wird, grössere Klumpen Stärke nur halb verkleistert in der Menge des Kleisters zurückbleiben.

Im hiesigen Laboratorium werden daher zur Anstellung der Proben nur Porzellan-casserolen verwendet. Die Stärke wird erst

mit Wasser zu einer Milch angerührt und dann der Inhalt der Casserole direct über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner unter stetigem Umrühren fertig gekocht. Sobald der Kleister durchsichtig wird und gleich darauf anfängt aufzuschäumen, entfernt man vom Feuer und rührt noch einige Zeit gut um. Das Kochen darf nicht über eine Minute dauern.

Auf die geschilderte Art werden sehr gut vergleichbare Resultate erhalten.

Bei Anwendung von 4 g Stärke auf 50 cc Wasser soll eine normale Stärke einen nach dem Erkalten festen Kleister geben, der nicht aus dem Schälchen ausfließt.

Salzotten, November 1888.

Zur Kenntniss der nicht trocknenden Öle.

Von

K. Hazura.

Die Angaben, welche verschiedene Forscher über die Zusammensetzung der Fettsäuren des Olivenöls gemacht haben, stimmen unter einander nicht vollkommen überein. Nach älteren Angaben von Chevreul¹⁾, Pelouze und Boudet bestehen sie aus Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und Margarinsäure (Gemenge von Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$); nach Collett²⁾ aus Ölsäure und Palmitinsäure; nach Heintz³⁾ und Krug aus Palmitinsäure, Butirinsäure (Arachinsäure) $C_{20}H_{40}O_2$ und Stearinsäure; nach Benedikt⁴⁾ aus Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und geringen Mengen von Arachinsäure.

Wenn auch bis jetzt angenommen wird, dass der flüssige Antheil der Fettsäuren des Olivenöls nur Ölsäure enthält, so verdient doch hervorgehoben zu werden, dass Mulder⁵⁾

¹⁾ Gmelin-Kraut Handbuch 7. 2, S. 1512.

²⁾ Journ. pr. Chem. 64 S. 108.

³⁾ Journ. pr. Chem. 70 S. 367.

⁴⁾ Analyse d. Fette u. Wachsarten S. 221.

⁵⁾ In seinem Buche „Chemie der austrocknenden Öle“ fragt er (S. 36), nachdem er seine Gründe für das Vorhandensein von Ölsäure in trocknenden Ölen ausgeführt hat, ausdrücklich: „Kommt in nicht austrocknenden Ölen nicht auch Linolein vor, oder wenigstens noch eine andere Säure als Ölsäure?“ Auf der folgenden Seite sagt er weiter: „Man kennt ferner die sehr grosse Veränderlichkeit der Eläinsäure an der Luft. Man erhält in dem Bleisalz, durch Verseifung des Olivenöls und Präcipitation mit Bleiessig erhalten, durch Äther aufgelöst und mit Salzsäure zerlegt, keine reine Ölsäure. Man muss davon erst ein Barytsalz bilden, um daraus reine Ölsäure zu gewinnen. Alles dies scheint darauf zu deuten, dass die Eläinsäure, wie sie bei der ersten Absonderung aus nicht trocknenden Ölen er-