

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 abzuscheiden. 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, vervollkommen 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 über-einstimmende Resultate erhalten, wenn die Zeit des Kochens nicht gleichmässig innergehalten 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 Porzellancasserolen 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 röhrt 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.

Salzuflen, 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 (Gemeine 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, Butinsäure (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 Anteil 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 Saure als Ölsäure?“ Auf der folgenden Seite sagt er weiter: „Man kennt ferner die sehr grosse Veränderlichkeit der Elaïnsäure an der Luft. Man erhält in dem Bleisalze, 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 Elaïnsäure, wie sie bei der ersten Absonderung aus nicht trocknenden Ölen er-

schon vor etwa 25 Jahren die Vermuthung aussprach, dass der Ölsäure noch eine andere ungesättigte Säure beigemengt ist. Einen Beweis für die Richtigkeit seiner Vermuthung konnte Mulder nicht erbringen. Die chemische Forschung der vergangenen 25 Jahre hat die von Mulder aufgeworfene Frage nicht zur endgültigen Entscheidung gebracht, wohl aber einen Beweis gegeben, dass der flüssige Anteil der Fettsäuren des Olivenöls neben Ölsäure noch eine andere Säure enthält. Dieser Beweis liegt in der Jodzahl des Olivenöls, welche als Mittel vieler Bestimmungen zu 83 gefunden wurde.

Wenn man berücksichtigt, dass das Triolein ($C_{18}H_{34}O_2$)₃ C₃H₅ die Jodzahl 86,2 hat, so könnte die Jodzahl des Olivenöls bei einem Gehalt von 28 Proc. an Glyceriden fester, gesättigter Säuren unter der Annahme, dass der flüssige Anteil nur Triolein ist, nicht mehr als $86,2 \times 0,72 = 62,1$ betragen.

Die zu 83 gefundene Jodzahl kann man nur dann erklären, wenn man annimmt, dass in dem flüssigen Anteile der Fettsäuren des Olivenöls neben Ölsäure noch eine andere Säure vorkommt, deren Jodzahl höher als jene der Ölsäure ist. Dies könnte nun eine kohlenstoffärmere Säure der Reihe C_nH_{2n-2}O₂ oder eine wasserstoffärmere Säure mit dem Kern C₁₈, etwa Linolsäure C₁₈H₃₄O₂ oder eine der Linolensäuren C₁₈H₃₀O₂ sein.

Nachdem es mir gelungen ist, die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren einiger trocknenden Öle festzustellen (S. 313 d. Z.), untersuchte ich in Gemeinschaft mit Herrn A. Grüssner die flüssige Fettsäure des Olivenöls.

Zum Ausgangspunkte der Untersuchung wurde ein Aixer-Öl genommen, dessen Reinheit durch die zu 83,0 gefundene Jodzahl verbürgt war. Dasselbe wurde mit verdünntem alkoholischen Kali verseift, die Lösung der erhaltenen Kalisalze in viel Wasser eingetragen, der Überschuss an Alkali mit Essigsäure abgesättigt und die neutrale Lösung mit einer wässerigen Lösung von Bleizucker gefällt. Die Bleisalze wurden mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, vom Bleisulfat getrennt und einigemal mit Wasser geschüttelt, um die Schwefelsäure vollständig zu entfernen. Die nach dem Abtreiben des Äthers zurückbleibenden flüssigen Fettsäuren wurden folgendermassen untersucht.

halten wird, eine fremde Substanz enthält, und es ist zu vermuten, dass die fremde Substanz entweder Linoleinsäure oder eine analoge ist.“

In 30 g derselben wurden mit 36 cc Kalilauge von der Dichte 1,27 verseift, die Kaliseife in 2 l Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit 2 l einer 1,5 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert. Nach 10 Minuten wurde zu dem Gemenge so viel Schwefigsäure hinzugefügt, als nothwendig war, um das noch nicht aufgebrauchte Kaliumpermanganat zu reduciren und das bereits gebildete Manganhyperoxydhydrat in Lösung zu bringen. Die aus der sauer gewordenen Flüssigkeit abgeschiedenen Säuren wurden abfiltrirt und, nachdem sie auf Thonplatten getrocknet worden, mit Äther ausgelagt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Vertreiben des Äthers ein dickflüssiges Öl, welches die unoxydiert gebliebenen Fettsäuren enthielt.

Der in Äther unlösliche Anteil wog 24 g und wurde nun so lange mit Wasser ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Die aus den einzelnen Auskochungen beim Erkalten abgeschiedenen Krystallisationen wurden auf einem Filter gesammelt und wogen, nachdem sie lufttrocken geworden waren 1,2 g.

Der in Wasser unlösliche Anteil wurde aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich bei der weiteren Untersuchung als Dioxystearinsäure C₁₈H₃₄O₂(OH)₂, während der durch heisses Wasser in Lösung gegangene Anteil alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Sativinsäure C₁₈H₃₂O₂(OH)₄ hatte. Ausser diesen 2 Oxyfettsäuren wurde keine andere in dem Oxydationsproducte gefunden.

Bei Zugrundelegung der Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat folgt nun, dass die flüssige Fettsäure des Olivenöls keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemenge von Ölsäure C₁₈H₃₄O₂ und Linolsäure C₁₈H₃₂O₂.

Über die Mengenverhältnisse, in welchen die beiden Säuren gemischt sind, kann ich keine genauen Zahlenangaben machen und nur das mit Bestimmtheit aussagen, dass die Ölsäure vorwiegt, da ja in 24 g des Oxydationsproductes nur 1,2 g Sativinsäure gefunden wurde. Man wird wohl nicht sehr irren, wenn man annimmt, dass auf 7 Th. Linolsäure 93 Th. Ölsäure entfallen.

Ebenso wie beim Olivenöl, drängt sich auch für viele andere nicht trocknende Öle die Vermuthung auf, dass dieselben neben Ölsäure oder einer Oxyölsäure noch andere ungesättigte Fettsäuren mit höheren Jodzahlen enthalten. Der leichten Übersicht wegen lasse ich eine Tabelle folgen, deren erste Spalte die Namen einiger nicht trock-

nenden Öle, deren zweite Spalte die gefundenen Jodzahlen und deren dritte Spalte die Jodzahlen desjenigen Triglycerides enthalten, welches oder welche in dem angeführten Öl angenommen werden.

Mandelöl	98,4	86,2 ⁶⁾
Aprikosenkernöl	100,0	86,2
Sesamöl	106	86,2
Maisöl	119,6	86,2
Cureasöl	127,0	86,2
Rüböl	100,0	72,2 ⁷⁾ 81,6 ⁸⁾

Aus den in der zweiten Spalte stehenden Jodzahlen kann man schliessen, dass alle in dieser Tabelle angeführten nicht trocknenden Öle neben Ölsäure ungesättigte Fettsäuren enthalten, welche wahrscheinlich der Linolsäurerreihe $C_n H_{2n} - 4 O_2$ oder der Linolensäurerreihe $C_n H_{2n} - 6 O_2$ angehören.

Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, alle mir zugänglichen Fette und Öle auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen und hoffe, in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können. Vom Erdnussöl, von welchem aus jüngster Zeit eine Untersuchung von Schön (Lieb. Ann. 244 S. 253) vorliegt, in welcher behauptet wird, dass es nur Ölsäure enthält, kann ich jetzt schon mit Bestimmtheit aussagen, dass es neben Ölsäure noch bedeutende Mengen Linolsäure enthält, da ich bei der Oxydation der flüssigen Fettsäure desselben neben Dioxystearinsäure noch Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) erhalten habe.

Wien, Laboratorium der allg. u. analyt. Chemie im November 1888.

Ein Schüttelapparat zum Gebrauche für analytische Laboratorien.

Mittheilung

von

A. Stutzer, Bonn.

Mit dem zunehmenden Gebrauche der Thomaschlacke für landwirtschaftliche Zwecke ist die Bestimmung des Feinmehlgehaltes dieser Schlacke eine Arbeit, die ausserordentlich häufig in den Laboratorien der landwirtschaftlichen Versuchsstationen, der Düngerfabriken und Thomasstahlwerke vorgenommen werden muss. Der Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen im deutschen Reibhe hat ein ganz bestimmtes Sieb hierfür vorgeschrieben und die Siebdauer auf 15 Minuten festgesetzt. Ist täglich eine

⁶⁾ Jodzahl des Trioleins.

⁷⁾ Jodzahl des Trierucins.

⁸⁾ Jodzahl des Triglycerides der Rapinsäure.

große Anzahl von Siebproben auszuführen, so ist das Schütteln mit der Hand eine ermüdende Arbeit, und andererseits eine fortwährende Aufsicht über die vorschriftsmässige Ausführung des Siebens kaum durchzuführen. Wesentliche Vortheile bieten mechanische Schüttelvorrichtungen, welche das gleichzeitige Sieben mehrerer Proben gestatten, ohne den betreffenden Arbeiter zu ermüden. So weit mir bekannt, ist zuerst durch die Versuchsstation in Bremen ein Schüttelwerk für diese Zwecke construirt, welches sehr ener-

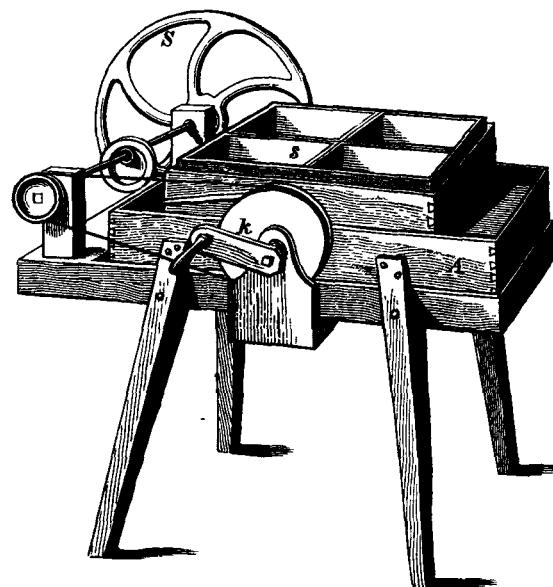


Fig. 274.

gische Bewegungen in senkrechter Richtung macht. Durch zu starke Erschütterungen liegt indess die Gefahr vor, dass die Maschenweite des Siebes nach verhältnismässig kurzer Zeit sich ändert, und suchten wir ein anderes Schüttelwerk einzurichten, bei welchem die Bewegung der Siebe ziemlich sanft, indess genügend schnell und in wagrechter Richtung erfolgt. Die Construction unserer Siebvorrichtung ist im Prinzip dieselbe, wie bei den in chemischen Fabriken vielfach gebrauchten Schüttelsieben. Ein auf 4 Füssen stehender, viereckiger, hölzerner Kasten *A* (Fig. 274) ist nach unten trichterförmig erweitert und mit einer Schliessklappe versehen, durch welche nach häufigem Gebrauche das abgesiebte „Feinmehl“ entfernt wird. In dem oberen Theile des Kastens wurde ein beweglicher Holzrahmen angebracht, in welchem nebeneinander vier Siebe *s* ruhen, die einzeln herausgenommen werden können, und das gleichzeitige Absieben von 4 Proben Schlackenmehl gestatten.

Auf der einen Seite des Schüttelwerks befindet sich eine Kurbel *k* für Handbetrieb,