

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 19.

Einige Untersuchungen über Leinkuchenfett. Von B. A. van Ketel und Dr. A. C. Antusch. (Mittheilung aus ihrem Privatlaboratorium in Amsterdam.)

Bis jetzt ist die Ermittlung der Jodzahl nach der v. Hübl'schen Methode zur Beurtheilung von der Anwesenheit fremder Fette im Leinöl werthvoll, weil die Grösse dieser Zahl bei diesem Öl annähernd als eine feststehende angenommen werden kann. Jedoch sind die Mittheilungen in der Literatur über die Grösse dieser Zahl nicht übereinstimmend. v. Hübl gibt eine Zahl von 158, während andere, wie z. B. Roland Williams¹⁾ auf Grund vieler Hunderte Jodzahlbestimmungen von Leinölen aus Samen verschiedener Herkunft Zahlen von 180 bis 190 angibt.

Es erschien uns daher wünschenswerth, diese Bestimmungen mit Ölen, erhalten durch Extraction von Steppenleinsamen und durch Extraction von Leinkuchen, wie sie in Holland käuflich sind, zu wiederholen. Die Resultate dieser Untersuchungen theilen wir hier mit.

Es ist uns auf ganz bequeme Weise gelungen, einen reinen unkrautsamenfreien Leinsamen zu bekommen. Der Samen wurde in einem metallenen Mörser so lange gestampft, bis alles zu einem mittelfeinen Pulver geworden war, dann wurde dieses in einer von schwedischem Filtrerpapier hergestellten Hülse während $1\frac{1}{2}$ Stunden in einem durch Schwefelsäure getrockneten Leuchtgasstrom bei 100° getrocknet. Hiernach wurde das Pulver in einem Extraktionsapparat mit Petroleumäther²⁾ übergossen und zur vollständigen Entfettung ausgezogen. Der Ätherauszug bildete nach Filtrirung durch entfettete Baumwolle eine strohgelbe klare Flüssigkeit. Der Äther wurde abdestillirt, das Öl auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung des Äthers getrocknet und das reine Fett in kleinen trocknen Tropfflaschen von anactinischem Glase aufbewahrt.

¹⁾ Analyst (1895) 20, 276.

²⁾ Petroleumäther mit Kochpunkt $\pm 30^{\circ}$ aus der Fabrik von Gebrüder Noggerath in Hannover.

Die aus gepulvertem Leinkuchen gewonnenen Öle wurden auf dieselbe Weise durch Extraction bereitet und gleichfalls behandelt.

Zur Ausführung der Jodzahlbestimmungen wurden auf einem tarirten Uhrgläschen hintereinander 9 bis 10 Tropfen der verschiedenen Fette abgewogen, und diese mittels 15 cc Chloroform in engmündige Stopfflaschen von etwa 250 cc Inhalt gespült. Hiernach wurden 25 cc einer alkoholischen, auf $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat gestellten Jodlösung zugefügt, dann 25 cc einer 6 proc. alkoholischen Sublimatlösung und diese Mischung im Dunkeln während 24 Stunden sich selbst überlassen.

Wir konnten annehmen, dass in diesem Zeitraum die Jodaddirung beendigt war. v. Hübl fordert eine Zeit von 6 bis 12 Stunden, während Williams (a. a. O.) dazu wenigstens 18 bis 20 und Duliére³⁾ 16 Stunden in Anspruch nimmt. Letztere sind der Ansicht, dass die Jodzahlen zu niedrig gefunden werden, wenn nach kürzerer Zeit (z. B. 6 Stunden) die nicht addirte Jodmenge bestimmt wurde. Nach unserer Meinung ist es deshalb nicht unmöglich, dass die von v. Hübl angegebenen Jodzahlen für Leinöl zu niedrig sind.

Der Titer der Jodlösung wurde durch Titrirung von 25 cc, nach Mischung derselben mit 25 cc der Sublimatlösung und 15 cc Chloroform bestimmt und die dabei gefundene Zahl bei den verschiedenen, zu gleicher Zeit in Anspruch genommenen Ölen in Rechnung gestellt.

Nach einer Anzahl Untersuchungen verschiedener, aus reinem Leinsamen erhaltener Öle sind wir zu denselben Resultaten als Williams gekommen und fanden als Jodzahl für reines Leinölfett den Mittelwerth 185. Ein ganz anderes Verhalten zeigten die Jodzahlen der Öle, welche nach der beschriebenen Weise aus den in Holland käuflichen Leinkuchen nach Extraction derselben bereitet waren; als Jodzahl fanden wir z. B. 184, aber auch 166, 167, 168 u. s. w. Von diesen Zahlen stimmte nur die Zahl 184 mit der von Williams im reinen Leinöl gefundenen.

Wir haben uns weiter mit der Frage beschäftigt, durch welche Ursache eine so

³⁾ Annales de Pharmacie 1896, 53.

grosse Abweichung dieser Zahlen möglich sein konnte und haben erstens daran gedacht, dass die in Leinsamen vielfach vorkommenden Unkrautsamen eine so grosse Erniedrigung der Jodzahlen verursachen könnten.

Zur Entscheidung dieser Frage bereiteten wir uns eine Mischung von reinen Leinsamen mit verschiedenen Mengen ölführenden, in Leinsamen gewöhnlich vorkommenden Unkrautsamen und bearbeiteten und extrahirten diese Gemenge auf dieselbe Weise, wie oben beschrieben.

In den genannten Mischungen befanden sich 10, 15 und 20 Proc. Kohlsamen von *Brassica campestris*, 10, 15 und 20 Proc. Leindottersamen (*Camellina sativa*), 10 Proc. Kohlsamen mit 5 Proc. Leindottersamen und 7 Proc. Kohlsamen und 3 Proc. Leindottersamen. Die Jodzahlen dieser nach Extraction erhaltenen Öle waren:

Öl, erhalten durch Extrahirung einer Mischung von			Jodzahl
90 Proc. Leinsamen und 10 Proc. Leindottersamen			179
85 - - - 15 -			172
80 - - - 20 -			170
90 - - - 15 - Kohlsamen			173
85 - - - 11 - -			174
90 - - - 7 - -		- 3 -	176
Leinsamen 100 Proc.			187
Kohlsamen 100 -			101
Leindottersamen 100 -			146

Vergleichen wir die für diese Mischungen erhaltenen Zahlen mit denjenigen der aus den verschiedenen käuflichen Leinkuchen extrahirten Öle, so sind viele der letzteren bedeutend geringer als die von uns bereiteten Mischungen mit Unkrautsamen. Die mikroskopische Untersuchung nach der in Holland von den landwirthschaftlichen Versuchsstationen officiell festgestellten Methode erwies, dass in den von uns extrahirten Leinkuchen immer weniger Unkrautsamen als 10 Proc. nachgewiesen werden konnten.

Die niedrige Jodzahl der Leinkuchenfette ist also nicht ganz und gar dem Vorhandensein eines gewissen Prozentgehaltes an Unkrautsamen in denselben zuzuschreiben; selbst bei einem Prozentgehalte von 20 Proc. Leindotterölsamen war die Jodzahl 170, während bei einem Öl eines Kuchens mit weniger als 6 Proc. Unkrautsamen die Zahl 176 gefunden wurde.

Eine zweite Ursache für den niedrigen Werth der Jodzahlen konnte vielleicht dem Alter der verschiedenen Kuchen zuzuschreiben sein. v. Hübl sagt jedoch, dass „das Alter des Fettes auf die Jodirung ohne merkbaren Einfluss ist, so lange nicht tiefgreifende Veränderungen in der Zusammensetzung stattgefunden haben und selbst 15 Jahre alte Proben von Leinöl und Rüböl noch ganz richtige Werthe gaben“.

Weiter sagt er: „Ist jedoch ein Öl durch lange Einwirkung von Licht und Luft dickflüssig und stark ranzig geworden, dann gibt es auch viel zu niedrige Zahlen. Solche Öle charakterisiren sich durch ihre Löslichkeit in Essigsäure und ihren abnorm hohen Gehalt an freier Säure.“ Ob dieser Fall mit den aus Leinkuchen gewonnenen Ölen vorlag, haben wir untersucht. Keines der untersuchten Öle aus den ganz trocknen Leinkuchen war ranzig oder löste sich bedeutend in Essigsäure, so dass wir mit v. Hübl annehmen können, dass die Öle in unverändertem Zustande untersucht worden sind.

A priori konnte erwartet werden, dass in den inneren Lagen der Leinkuchen keine Luft- oder Lichteinwirkung stattfinden kann, und zweitens wurde unsere Meinung über die geringe Änderlichkeit der Öle noch da-

durch gestützt, dass wir Leinkuchen extrahirt haben, deren Öle eine Jodzahl z. B. von 189 anzeigen.

Diese Thatsachen sind also nicht im Stande, die zu kleinen Jodzahlen zu erklären. Wir haben uns gefragt, ob vielleicht in den Ölen der extrahirten Kuchen andere, nicht dingehörige Öle anwesend waren.

Dazu benutzten wir u. A. das von Brullé⁴⁾ zum Nachweis fremder Pflanzenöle, besonders Baumwollsamenöl, angegebene Verfahren mittels einer alkoholischen Silbernitratlösung. In einigen der von uns aus den käuflichen Leinkuchen erhaltenen Fette mit niedriger Jodzahl fanden wir nach kurzer Erhitzung (5 Minuten) derselben im Wasserbade mit der genannten Silbernitratlösung eine deutliche und kräftige Reaction auf Baumwollsamenöl.

In einem anderen Öl eines Kuchens entstand mit diesem Reagens eine gallertartige, fremdaussehende Fettmasse, so wie es nie bei reinem Leinöl oder in den Ölen der von uns bereiteten Mischungen gesehen worden ist. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass das Öl (?) von einem anderen extrahirten Leinkuchen bei gewöhnlicher Temperatur ein völlig festes und weisskörniges Aussehen darbot.

⁴⁾ Forschungsberichte 1895, 395.

Die Bestimmung der in Leinkuchen anwesenden Unkrautsamenschalen durch das übliche Mikroskopirverfahren nach vorhergehender Behandlung mit Salpetersäure und Kalilauge ist also nicht im Stande, ein endgültiges Urtheil über die Reinheit der untersuchten Leinkuchen zu geben. Eine Bestimmung der Jodzahl in dem bei der Rohfettbestimmung erhaltenen Öl ist nach unserer Meinung nothwendig.

Findet man eine kleine Jodzahl und ist die Menge anwesender Unkrautsamenschalen gering, so ist danach zu ermitteln, ob zur künstlichen Erhöhung des Fettgehaltes den Leinkuchen fremde, darin nicht gehörende Fette hinzugefügt worden sind.

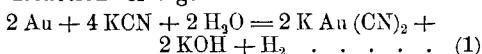
Amsterdam, August 1896.

Die Chemie des Cyanidverfahrens.

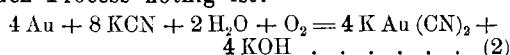
Von

G. Bodlaender, Clausthal.

Trotz der grossen Bedeutung des Cyanidverfahrens für die Goldgewinnung ist über die hierbei verlaufenden chemischen Processe noch wenig mit Sicherheit bekannt. Bei der Auflösung des Goldes entsteht Kalium-goldcyanür, $K\text{Au}(\text{CN})_2$. Es wird also aus je 2 Mol. Cyankalium 1 Atm. Kalium durch das Gold verdrängt. Da das Kalium sich nicht metallisch ausscheiden kann, geht es in Kaliumhydroxyd über, wobei entweder Wasserstoff entwickelt oder Sauerstoff aus der Luft aufgenommen werden müsste. Dementsprechend sind zwei Umsetzungsgleichungen aufgestellt worden. Der Erfinder des Verfahrens, Mac Arthur, nimmt an, dass die Reaction erfolgt:



Dagegen geben Maclaurin, Goyder und Andere an, dass der Sauerstoff der Luft für den Process nöthig ist:



Um eine sichere Entscheidung treffen zu können, wurde der folgende Versuch ange stellt. Der Hals einer Retorte von 100 cc Inhalt wurde in der Mitte V-förmig gebogen. In die Retorte wurden 35 cc einer 0,6 proc. Cyankaliumlösung gebracht und in die Biegung des Halses 0,8286 g reinen schwamm förmigen Goldes, das aus einer Legirung mit 6 Th. Silber durch Extraction mit Salpetersäure abgeschieden worden war. Es wurde dafür gesorgt, dass das Gold mit der Cyankaliumlösung nicht in Berührung kam. Das

Ende des Rohres wurde eng ausgezogen und mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. Nachdem die Retorte leer gepumpt war, wurde die eingeengte Stelle des Halses an der Luftpumpe abgeschmolzen. Darauf wurde das Gold in die Cyankaliumlösung gespült und mit derselben 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem, längerem Umschütteln in Berührung gelassen. Wenn die Goldauflösung nach der ersten Gleichung erfolgt, so musste dieselbe auch in der evakuierten Retorte unter Wasserstoffentwicklung stattfinden. Die angewandte Menge Cyankalium hätte 18,45 cc Wasserstoff entwickeln müssen. Das Gold war im fast 2,5 fachen Überschuss zugegen. Nach 14 Tagen wurde die Spitze des Retortenhalses durch einen Gummischlauch mit der Quecksilberluftpumpe verbunden, der Gummischlauch wurde leer gepumpt und darauf wurde die Spitze der Retorte innerhalb des Schlauches abgebrochen. Beim Evacuire zeigte sich, dass nur 0,5 cc Gas in der Retorte vorhanden waren. Das Gas wurde mit 1,5 cc Luft vermischt, und es wurde versucht, durch Inductionsfunken eine Explosion herbeizuführen. Eine solche trat nicht ein, und das Gas veränderte sein Volumen nicht. Es war also kein Wasserstoff entwickelt worden; die 0,5 cc Gas bestanden wahrscheinlich aus Stickstoff, da die Cyankaliumlösung durch Evacuire nicht vollständig von der gelösten Luft befreit werden konnte und auch das schwammförmige Gold adsorbirté Luft hartnäckig zurückhält. Nach Entfernung von der Luftpumpe wurde der Retorteninhalt möglichst schnell durch ein Filter gegossen und das im Filtrat enthaltene Gold wurde bestimmt. Es hatten sich 0,0164 g Gold gelöst, wahrscheinlich zum Theil unter Verbrauch des von der Flüssigkeit und vom Gold zurückgehaltenen Sauerstoffs zum Theil während der bei Luutzutritt erfolgenden Filtration.

35 cc 0,6 proc. Cyankaliumlösung, die 14 Tage mit 0,8286 g Gold in einem lose verschlossenen Kölbchen unter häufigem Schütteln in Berührung geblieben waren, hatten 0,2818 g Gold gelöst, also fast 18 mal so viel als die gleiche Lösung im Vacuum und fast 90 Proc. derjenigen Menge, welche durch das Cyankalium nach der zweiten Gleichung hätte gelöst werden können.

Es ergibt sich hieraus, dass das Gold bei Lustabschluss nicht gelöst wird und dass es keinen Wasserstoff aus Cyankaliumlösung entbindet. Aber auch die zweite Gleichung drückt nicht die wirklichen Vorgänge bei der Auflösung des Goldes aus. Die Gegenwart des Sauerstoffs ist für die Auflösung