

und Prüfung der Reagentien im chemischen Theile, ebenso wie die ausführliche Beschreibung der bakteriologischen Untersuchungsmethoden, sowie der dabei erforderlichen Apparate und Reagentien lassen erkennen, dass die Verfasser das Buch zu einem durchaus selbstständigen Ganzen zu gestalten bemüht waren.

Es kann zweifelhaft erscheinen, ob sie dabei nicht etwas zu ausführlich geworden sind, denn es kann doch nur ein in chemischen oder bakteriologischen Untersuchungen bereits Geübter auch an Hand dieses Buches die entsprechenden Untersuchungen ausführen und dürfte daher manche Angaben nicht gerade aus diesem Werke zu entnehmen haben.

**Ueber die Bestimmung der Stärke in Cerealien, Kartoffeln und in der Handelsstärke** ist in den letzten Jahren eine grosse Reihe von Arbeiten erschienen. Dieselben beschäftigen sich theilweise mit einem Ausbau der bekannten Methode der hydrolytischen Ueberführung der Stärke in Dextrose, zum anderen Theil suchen sie Verfahren zu begründen, nach denen die Stärke entweder als solche, oder in Form einer unlöslichen Verbindung abgeschieden und bestimmt werden kann. Die der ersten dieser beiden Gruppen von Untersuchungsmethoden gemeinsame Ueberführung in Dextrose wird bekanntlich immer durch Kochen mit Säure vorgenommen, wofür R. Sachsse<sup>1)</sup> zuerst eine gute Vorschrift gegeben hat; dieser Inversion muss jedoch bei der Untersuchung von stärkehaltigen Pflanzentheilen, Kartoffeln, Cerealien etc. immer eine Auflösung der Stärke und eine Abfiltration von der Cellulose vorangehen.<sup>2)</sup> Eine solche Auflösung erfolgt durch Kochen mit Wasser unter Druck<sup>3)</sup>, das man meist durch die enzymische Wirkung von Malzextract ergänzt.<sup>4)</sup>

R. H. Chittenden<sup>5)</sup> nimmt den Aufschluss der Stärke statt dessen mit Hilfe der diastatischen Kraft des Speichels vor. Er verkleistert zu diesem Zweck 3 g der zu untersuchenden fein geriebenen Substanz mit 400 cc siedendem Wasser, setzt nach dem Abkühlen auf

1) Vergl. diese Zeitschrift 17, 231.

2) Vergl. diese Zeitschrift 23, 85.

3) Märcker, Landwirthschaftl. Versuchsstationen, 25, 107.

4) Vergl. Märcker, diese Zeitschrift 24, 617 und O. Reinke, diese Zeitschrift 29, 472.

5) Studies from the laboratory of physiol. chemistry Sheffield scientific school, for the year 1884—1885, 121; durch Journal of analytical chemistry 2, II, 153.

40° C. 15 cc filtrirten und mit Salzsäure sehr genau neutralisirten Speichel zu und digerirt die Mischung so lange bei 40°, bis ein herausgenommener Tropfen mit Jodlösung keine Reaction mehr gibt. Dann filtrirt man, concentrirt das Filtrat auf 200 cc, invertirt nach Sachsse<sup>1)</sup> und bestimmt den Zucker nach Allihn.<sup>2)</sup> Der Vortheil des Verfahrens gegenüber den vorerwähnten mit Malzextract soll darin liegen, dass die durch die Kohlenhydrate des letzteren bedingten Fehler vermieden werden.

Die beste Verzuckerung der Stärke durch Säure, nämlich 99,3 bis 99,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, erhält man nach E. Bauer<sup>3)</sup>, wenn man auf 3 g Stärke 20 cc Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 anwendet und die Einwirkungsdauer auf 2 bis 3 Stunden festsetzt. Das ist auch die Säuremenge, die R. Sachsse vorgeschrieben hatte. Nach C. J. Lintner<sup>4)</sup> ist es bei dreistündiger Invertirungsdauer gleichgiltig, ob man 20 oder 15 cc Salzsäure nimmt. Er zieht im allgemeinen letzteres vor und fand, dass auch dann die Inversion häufig schon nach 2 bis 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden beendet ist, dreistündiges Kochen aber niemals schadet. Nach Bauer<sup>5)</sup> tritt bei 4 Stunden schon Dextrosezersetzung ein. Will man die Verzuckerung unter Druck bei 120° (im Chlorcalciumbade) vornehmen, so genügt nach demselben Verfasser eine nicht ganz zweistündige Einwirkung von 50 cc halbprocentiger Salzsäure auf 5 g Stärke. H. Ost<sup>6)</sup> hat Versuche mit verschiedenen Concentrationen, Säuremengen und Kochzeiten ausgeführt und kommt zu dem Schluss, dass Sachsse's Vorschrift die beste sei. Nach P. Guichard<sup>7)</sup> gelingt die Saccharification am besten mit 10procentiger Salpetersäure. Er kocht zum Beispiel 4 g der fein gemahlten Cerealien mit 100 cc dieser Säure am Rückflusskühler und verwendet die Lösung, eventuell nach dem Entfärben mit Thierkohle, zur Polarisation.

Nach all' diesen Verfahren wird die Stärke in letzter Linie als Dextrose bestimmt. Die Umrechnung der letzteren auf erstere müsste

1) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 231.

2) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 448.

3) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie und Landwirthschaft **18**, 424; durch Chemiker-Zeitung **13**, R. 274.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 538.

5) a. a. O.

6) Chemiker-Zeitung **19**, 1502.

7) Journ. de pharm. et de chim. [5. Série] **25**, 394; durch Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Série] **7**, 630.

nach der Theorie durch Multiplication mit 0,9 geschehen, doch haben schon frühere Versuche ergeben, dass in praxi statt dessen ein höherer Factor zu wählen sei, den Sachsse<sup>1)</sup> zu 0,917, Salomon<sup>2)</sup> (für Reisstärke) zu 0,935 und Soxhlet<sup>3)</sup> zu 0,94 bestimmt hatten. Auch L. Sostegni<sup>4)</sup> fand für denselben bei der Untersuchung wasserfreier, mit Aether extrahirter Reisstärke den Werth 0,935, Ost<sup>5)</sup> nimmt 0,925 an. Ebenso ermittelten C. J. Lintner und G. Düll<sup>6)</sup> im Mittel von gut übereinstimmenden Beobachtungen an Kartoffel-, Reis-, Roggen- und Weizenstärke diesen Werth zu 0,941. Sie haben jedoch gezeigt, dass es sich unter Umständen empfiehlt, die Berechnung dennoch mit dem Factor 0,9 auszuführen. Sie fanden nämlich, dass die Cerealien und das Kartoffelmehl in Wasser lösliche oder quellbare und demnach auch beim Märckerischen Verfahren in Lösung gehende Extractstoffe enthalten, welche beim Behandeln mit Säure in Verbindungen übergehen, die Fehling'sche Lösung reduciren. Da diese Spaltungsproducte, die zum Beispiel bei dem hierher gehörenden und näher studirten Gerstengummi Galaktose und Xylose sind, in den vier untersuchten Fällen theils gar nicht, theils schwer gähren, so gelang eine annähernde Bestimmung ihres Einflusses auf das Analysenresultat durch Untersuchung des Gährrückstandes der fertig verzuckerten und dann vergohrenen Stärkelösungen. Hierbei ergab sich, dass man nahe übereinstimmende Werthe erhält, gleichgiltig, ob man den so ermittelten Zuckergehalt von dem in der unvergohrenen Lösung erhaltenen abzieht und die Differenz mit dem Factor 0,94 multiplicirt oder ob man den direct gefundenen Zuckergehalt mit 0,9 multiplicirt. Die Verfasser fanden nämlich:

	0,94 corrigirt	0,9 uncorrigirt	
Gerste . . . . .	56,57	56,86	Stärke
Weizen . . . . .	54,59	56,27	»
Mais . . . . .	63,18	62,50	»
Kartoffelmehl . . . . .	66,32	65,03	»

1) Vergl diese Zeitschrift **17**, 232.

2) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 593.

3) Wochenschr. f. Brauerei 1885, S. 193,

4) Studi e ricerche istitute nel laboratorio di chimica agraria di Pisa **6**, 48; durch Chem. Centralblatt **58**, 896.

5) a. a. O.

6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 537.

Bei Anwendung des Factors 0,9 compensiren sich eben die Fehler mehr oder weniger, unter Umständen vollkommen, und es empfiehlt sich nach den Verfassern, denselben bei der Stärkebestimmung in Cerealien ohne Anbringung jeglicher sonstigen Correctur anzuwenden. Bei Gegenwart grösserer Mengen stickstofffreier Extractstoffe, zum Beispiel bei der Untersuchung von Trebern, Kleien, auch bei der Bestimmung der Gesamt-Kohlenhydrate in vergohrenen Branntweirmaischen wird man auch mit dem Factor 0,9 keine Näherungswerthe mehr erhalten. Bei Abwesenheit stickstofffreier Extractstoffe erhält man die richtigsten Werthe durch Multiplication mit 0,94.

Statt den in der einen oder anderen Weise aus der Stärke erhaltenen Zucker gewichtsanalytisch zu bestimmen, kann man seine Menge auch durch einen Gährversuch ermitteln. So gibt Alb. Munsche<sup>1)</sup> an, dass er Verhältnisse und Bedingungen aufgefunden habe, unter denen 100 Theile lufttrockener Stärke nach erfolgter diastatischer Verzuckerung bei der Gährung constante Mengen Alkohol und Kohlensäure liefern, nämlich 53,43 Theile des ersteren und 51,29 Theile der letzteren.

A. L. Winton jr.<sup>2)</sup> hat die im Eingange erwähnten verschiedenen Abarten des in Rede stehenden Verfahrens der Stärkebestimmung einer vergleichenden Prüfung unterzogen und dabei insbesondere den Einfluss der Gegenwart von Cellulose studirt. Zu diesem Zwecke behandelt er den bei der Aufschliessung der stärkehaltigen Materialien nach dem zweiten Märcker'schen Verfahren — das heisst nach der aufeinanderfolgenden Behandlung mit Malzextract, Hochdruck und abermals Malzextract — hinterbleibenden unlöslichen Rückstand mit Wasser und Salzsäure genau unter den Bedingungen der Inversion nach Sachsse. Er fand hierbei, dass die unaufgeschlossenen Rückstände von ungebeuteltem Mehl, Maismehl, geschältem Reis und Kartoffeln in Betracht kommende Mengen Kupfer reducirender Substanzen nicht lieferten. Dasselbe ergab sich beim Aufschluss von Kartoffeln mit Hochdruck allein. Bohnen und Pfeffer ergaben bei der Untersuchung in der geschilderten Weise merkliche Kupferreduction. Der Verfasser zieht aus diesen Versuchen den Schluss, dass ein Einfluss der Cellulose auf die Stärkebestimmung bei Cerealien und Kartoffeln nicht vorhanden ist, dass

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **9**, 795; durch Chemiker-Zeitung **18**, R. 215.

<sup>2)</sup> Report of the Connecticut agricultural experiment station for 1887, S. 128 (vom Verfasser eingesandt); auch Journal of analytical chemistry **2**, II, 149.

somit für diese ein Löslichmachen der Stärke und darauffolgendes Abfiltriren entbehrlich sei und es genüge, die Untersuchungsobjecte direct nach Sachsse mit Salzsäure zu invertiren. Es muss hierbei darauf hingewiesen werden, dass im Gegensatz hierzu nach des Verfassers eigenen Versuchen die directe Anwendung des Sachsse'schen Verfahrens bei Kartoffeln wesentlich höhere Resultate ergeben hatte als die übrigen Untersuchungsmethoden. Nur bei dem Verfahren von Chittenden ergab der anfangs nicht aufgeschlossene Rückstand beim Invertiren mit Salzsäure eine Dextrosemenge, die mit der in der Lösung gefundenen eine Summe lieferte, welche der durch directe Behandlung des Kartoffelmehls mit Salzsäure gebildeten gleich war. Bei Kartoffelmehl gaben sämmtliche Methoden die gleichen Resultate.

Für Schlammstärke hat übrigens O. Reinke<sup>1)</sup> gleichfalls angegeben, dass ihre Untersuchung nicht nur nach seinen beiden früher veröffentlichten Verfahren<sup>2)</sup>, das heisst nach Aufschluss der Stärke durch Kochen unter Druck oder durch Verzuckerung mit Diastase und darauf folgende Trennung von den unlöslichen Antheilen, sondern mit gleichen Resultaten durch directe Inversion mit Salzsäure vorgenommen werden könne. Ein viertes Verfahren besteht dann noch darin, den Wassergehalt zu bestimmen und den nach der Behandlung mit Malzextract verbleibenden Rückstand abzufiltriren, zu trocknen und zu wägen. Das an 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub> fehlende ist dann Stärke einschliesslich anderer löslicher organischer Stoffe; der betreffende Werth ist bis zu 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> höher als der durch wirkliche Stärkebestimmung ermittelte. Aeschert man den abfiltrirten Antheil noch ein, so kennt man auch den Aschengehalt der Schlammstärke, respective ihren Gehalt an Faser und unlöslichen organischen Stoffen.

Eine indirecte Stärkebestimmung ist in gleicher Weise schon früher von H. Schreib<sup>3)</sup> für den als Rohmaterial der Reistärkefabrikation dienenden Bruchreis vorgeschlagen worden. Der genannte Verfasser ermittelt Feuchtigkeit, Asche und Proteïn, letzteres durch Stickstoffbestimmung, für die übrigen Bestandtheile: Fett, Zucker, Gummi und Cellulose setzt er (bei Bruchreis) ein für allemal 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> an, das an 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub> fehlende soll als Stärke angesehen werden. Die

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie **14**, 332; durch Dingler's polyt. Journ. **285**, 211.

2) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 472.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 694.

Proteinbestimmung muss behufs richtiger Beurtheilung eines Rohmaterials für die Fabrikation ohnedies ausgeführt werden, sodass das indirecte Verfahren einfacher erscheint als das directe.<sup>1)</sup>

Um die fast allen auf der Stärkeinversion beruhenden Methoden gemeinsame Ueberführung in Dextrose und die Zuckerbestimmung am Schluss zu sparen, empfiehlt J. Krieger<sup>2)</sup> folgendes Verfahren der Differenzbestimmung. Er wiegt zweimal je 10 g fein gepulvertes Getreide, respective bei stärkearmem Material, wie Kleie, Trebern etc., zweimal je 3 g ab. Die eine Probe wird auf einem gewogenen Filter mit Wasser, das circa 0,4% schweflige Säure enthält, ausgewaschen, zum Schluss mit reinem Wasser nachgewaschen und im Trockenschrank anfangs langsam, um Verkleisterung zu vermeiden und zuletzt bei 105° C. getrocknet. Die zweite Probe wird in einem Becherglase mit ungefähr 300 cc Wasser eine halbe Stunde gekocht, nach dem Abkühlen auf 80° C. mit 100 cc eines kalt bereiteten und filtrirten Malzauszuges (50 g Darrmalz zu 1 l Wasser) versetzt und bei 65° C. so lange digerirt, bis alle Stärke gelöst ist. Dann erwärmt man nochmals langsam auf 80° C., kocht darauf  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, kühlt auf 70° C. ab und setzt nochmals 25 cc Malzauszug zu und behandelt damit bei 65° C. bis alle Stärke verschwunden ist. Schliesslich filtrirt man durch ein gewogenes Filter, wäscht mit siedendem Wasser aus und trocknet bei 105° C. Die Gewichts-differenz der beiden Filterinhalte entspricht dem Stärkegehalt.

Eine Stärkebestimmung auf gänzlich neuer Grundlage hat A. von Asboth<sup>3)</sup> versucht, da ihm die auf Verzuckerung beruhenden Methoden auf unrichtige Principien gegründet zu sein schienen. Jedoch ist die

---

1) Auch J. Berger (Chemiker-Zeitung 14, 1440) hält eine vollständige Analyse des Reis für nöthig, um seinen Werth als Rohmaterial für die Stärkefabrikation taxiren zu können. Er bestimmt den Stärkegehalt nach Lintner und bringt von dem erhaltenen Werth 1,2% für Zucker und Gummi in Abzug, ferner das Gesamtprotein und das lösliche Protein. Letzteres ermittelt er, indem er den Reis mit Natronlauge von 1° Bé. auslaugt und nun den Auszug entweder direct mit Säure fällt oder im unlöslichen Antheil eine Stickstoffbestimmung ausführt. Schliesslich stellt er durch einen Laboratoriumsversuch Stärke aus dem zu prüfenden Reis dar und nimmt mit derselben eine Kleisterprobe (vergl. S. 622) vor.

2) Der amerikanische Bierbrauer 27, 580; durch Chemiker-Zeitung 18, R. 283.

3) Repert. d. analyt. Chemie 7, 299.

von ihm an denselben geübte Kritik in keinem Punkte stichhaltig. Dem von Zulkowsky zuerst erhaltenen Niederschlag, den lösliche Stärke mit Barytwasser gibt, glaubte er auf Grund seiner Beobachtungen die constante Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot BaO$  zuschreiben zu müssen und war der Meinung, denselben Niederschlag auch durch Fällung von Stärkekleister mit Barytwasser erhalten und einer geringen Löslichkeit desselben durch Alkoholzusatz begegnen zu können. Er schlug deshalb vor, die Stärkebestimmung so auszuführen, dass man 3 g der betreffenden Cerealien mit Wasser anreibt, und durch halbstündiges Kochen verkleistert, wobei ein Volumen von ca. 100 cc erreicht werden soll. Dann fügt man 50 cc Barytwasser hinzu, das mindestens  $\frac{3}{10}$  normal ist, schüttelt 2 Minuten lang gut um, füllt mit 45 procentigem Alkohol zu 250 cc auf und schüttelt abermals um. Nach 10 Minuten hat sich der gebildete Niederschlag meist so gut abgesetzt, dass von der überstehenden klaren Flüssigkeit 50 cc abpipetirt werden können<sup>1)</sup>, die dann mit  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitrirt werden. In gleicher Weise wird der Titer von 10 cc des angewendeten Barytwassers gestellt. Jedem Cubikcentimeter Differenz zwischen den beiden Titrationen entsprechen 0,162 g Stärke im ganzen eingewogenen Substanzquantum. v. Asboth hat so eine Anzahl Analysen von Cerealien ausgeführt und neben der Stärkebestimmung noch den Gehalt an Wasser, Asche, Rohprotein, Rohfaser und Rohfett ermittelt: die Summe dieser Bestimmungen ergab ihm immer nahezu 100%, was ihm als Beweis für die Richtigkeit seiner Stärkebestimmung genügte. A. L. Winton jr.<sup>2)</sup> fand nach diesem Verfahren bei Kartoffeln durchweg um 2 bis 7% andere Werthe als nach der directen Inversion mit Salzsäure und nachfolgender Zuckerbestimmung. Auch gibt er an, dass bei Kartoffeln der Neutralisationspunkt beim Zurücktitriren nicht scharf zu erkennen sei. C. Monheim<sup>3)</sup> hat darauf die Resultate, die nach dem Barytverfahren gefunden werden mit den nach dem Hochdruckverfahren erhaltenen verglichen und Uebereinstimmung nicht gefunden. Die nach v. Asboth erhaltenen Werthe sind nach Monheim abhängig von der Concentration des angewendeten Barytwassers, sie sind unter sich übereinstimmend bei Anwendung derselben Lösung und weichen sofort ab, wenn man eine solche von

---

1) Gelingt dieses nicht, so kann man über Glaswolle filtriren.

2) a. a. O.

3) Zeitschrift f angew. Chemie 1888, S. 65.

anderem Titer verwendet. Die Nöthigung hierzu kann aber leicht eintreten, da aus der vorgeschriebenen  $\frac{3}{10}$  normalen Barytlösung beim Stehen stets ein Theil des Barythydrats auskrystallisirt. Auch F. Seyfert<sup>1)</sup> stellte fest, dass das v. Asboth'sche Verfahren bei gleicher Arbeitsweise gleiche Resultate gibt, fand aber andererseits bei der Untersuchung einer Reihe von Kartoffelproben, dass die Ergebnisse in hohem Grade abhängig sind von der Menge des zugesetzten Alkohols. Je alkoholreicher nämlich die Flüssigkeit ist, um so barytreicher sind auch die Niederschläge; berechnet man daher die Versuche nach v. Asboth's Vorschrift immer mit demselben Factor, so erhält man auch um so höhere Zahlen für den Stärkegehalt, je mehr Alkohol man nach der Fällung zusetzt. Die Richtigkeit der in den beiden vorstehend referirten Abhandlungen gemachten Einwände hat v. Asboth<sup>2)</sup> zugegeben, ihnen jedoch eine nur geringere Tragweite zugemessen und vielmehr behauptet, wenn man nur genau nach seiner Vorschrift arbeite, so würde man auch richtige Resultate erhalten. Gleichzeitig trat C. J. Lintner<sup>3)</sup> der ganzen Frage näher, indem er ganz allgemein das Verhalten der Stärke zu den alkalischen Erden studirte. Er fand hierbei, dass Barytwasser die Stärke bei Gegenwart von Alkohol zwar quantitativ ausfällt, dass die entstehenden Niederschläge aber durchaus nicht constant zusammengesetzt sind, vielmehr um so barytreicher sind, je mehr Baryt bei der Fällung auf 1 Theil Stärke zugegen war. So erhielt er, wenn er im übrigen genau nach den Bedingungen arbeitete, die v. Asboth vorschrieb, Verbindungen, in denen auf 100 Theile Stärke 47,53 beziehungsweise 22,33 Theile Baryt kamen, je nachdem 0,169, respective 1,2675 g Stärke in der Einwage vorhanden waren. Unter anderen Bedingungen wurden sogar Verbindungen erhalten, in denen das Verhältniss von Stärke zu Baryt gleich 100 : 12,31 war. Damit ist die Unmöglichkeit erwiesen, auf den Barytverbrauch eine quantitative Methode der Stärkebestimmung zu gründen. Lintner hat ferner gefunden, dass bei Gegenwart von Alkohol die Dextrine ebenfalls Niederschläge mit Baryt geben. Da Stärke auch bei Abwesenheit von Alkohol quantitativ gefällt wird, sofern nur Barytwasser im beträchtlichen Ueberschuss zugegen ist, und da dieser Niederschlag

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 126.

2) Chemiker-Zeitung **12**, 693. — Vgl. auch C. Monheim, Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 401.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 232.



mit Barytwasser ausgewaschen werden kann, so ermöglicht dies eine Bestimmung der Stärke in dextrinhaltigen Materialien. Man hätte den ausgewaschenen Niederschlag zu diesem Zwecke nur wieder zu lösen und die Stärke mit Salzsäure zu invertiren. Die Stärkelösung darf vor der Fällung keine höhere Concentration als 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> haben, wenn man gut filtrirende Niederschläge erhalten will. Ueber das in den meisten Punkten ähnliche Verhalten der Stärke zu Zuckerkalk-, Strontian- und Zuckerstrontianlösung möge man das Original nachlesen.

Auf diese Einwände Lintner's ist von Asboth, soweit ersichtlich, nicht eingegangen. Er hat sein Verfahren nachträglich<sup>1)</sup> nur dahin abgeändert, dass er das Analysenmaterial vorher entfettet, um einer etwaigen Verseifung des Fettes durch das Barytwasser vorzubeugen. Im übrigen ist er dabei stehen geblieben, dass sein Verfahren dem üblichen durch Anschluss im Druckfläschchen überlegen sei, da bei letzterem eine vollständige Lösung der Stärke nach seinen Versuchen überhaupt nicht zu erzielen sei. Die Vergleichsanalysen, die Z. von Milkowski<sup>2)</sup> nach v. Asboth's Verfahren mit entfettetem Material und nach Märcker's Verfahren gemacht hat, sind den Lesern dieser Zeitschrift bereits bekannt.

A. Leclerc<sup>3)</sup> hat gefunden, dass Stärke und Zucker in concentrirter Zinkchloridlösung löslich sind, nicht aber Cellulose, Fett und Stickstoffsubstanzen. Er benutzt dieses Verhalten zur Bestimmung der Stärke in Cerealien und Futtermitteln. Das Zinkchlorid stellt man durch Einwirken von Salzsäure auf Zink dar, das im Ueberschuss vorhanden sein muss, setzt dann so lange concentrirte Chamäleonlösung zu, bis das Präparat entfärbt ist, decantirt in eine Porzellanschale, erhitzt zum Sieden, fügt so lange in kleinen Portionen Zinkoxyd hinzu, als dieses noch gelöst wird, lässt erkalten und filtrirt. Die Lösung hat ein specifisches Gewicht von 1,43—1,45. Zur Stärkebestimmung wiegt man 2 g Getreide, beziehungsweise 5 g Stroh, Heu etc. in fein gepulvertem Zustande in eine 200 cc fassende Flasche ein, fügt 10 cc Wasser hinzu und schüttelt so lange um, bis alles gleichmässig durchfeuchtet ist. Dann versetzt man mit 180 cc der Zinkchloridlösung und erhitzt im Kochsalzbade auf 108<sup>0</sup>, bei Getreide bis Lösung erfolgt, bei Stroh

1) Chemiker-Zeitung **13**, 591 und 611.

2) Diese Zeitschrift **29**, 134.

3) Journ. de pharm. et de chim. [5. Série] **21**, 641; durch Chemiker-Zeitung **14**, R. 190 und Journ. of the soc. of chem. industry **9**; 976.

mindestens  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Hierauf bringt man die gesammte Flüssigkeit mit Zinkchloridlösung auf 250 cc, beziehungsweise bei stark faserhaltigen Materialien auf 253 cc, um dem Volumen der nicht gelösten Substanz Rechnung zu tragen. Man filtrirt, was längere Zeit erfordert, und versetzt 25 cc des Filtrats mit 2 cc Salzsäure (um die Fällung von Oxychlorid zu verhindern) und 75 cc 90 grädigem Alkohol. Alle Stärke und alles Dextrin, nicht aber der Zucker, gehen in den Niederschlag ein, man filtrirt ihn nach 24 stündigem Stehen durch ein gewogenes Filter ab und wäscht zunächst mit 90 grädigem Alkohol, der im Liter 5 cc Salzsäure enthält, aus, schliesslich mit neutralem Alkohol von derselben Stärke. Der Aschengehalt und die gewöhnlich auch vorhandene Stickstoffmenge des Niederschlages sind zu bestimmen und entsprechend in Abzug zu bringen.

Effront<sup>1)</sup> empfiehlt 5 g Stärke mit 20 cc concentrirter Salzsäure in einer Reibschale anzurühren, nach 5—8 Minuten auf 200 cc aufzufüllen und zu polarisiren.

H. Ost<sup>2)</sup> fand, wenn die Einwirkung nicht kürzer als 8—10 Minuten gewählt wurde, constante Werthe  $[\alpha]_D = +196,3$  bis  $196,7^0$ ; gleiche Werthe erhielt er bei Behandlung der Stärke mit Wasser im Druckfäschchen während 3—5 Stunden bei 2—3 Atmosphären.

Nach A. Baudry<sup>3)</sup> wird Stärke durch Salicylsäure in der Wärme vollständig in Lösung übergeführt, und er benutzt diese Eigenschaft zu einer polarimetrischen Bestimmung des Stärkegehalts von Kartoffeln. 8,65 g der zu äusserst feinem Brei geriebenen Kartoffeln werden mit etwa 80—90 cc Wasser in einen 200 cc-Kolben gebracht, man fügt 0,5 g Salicylsäure hinzu, setzt einen Stopfen mit Kühlrohr auf und kocht 45—50 Minuten über freier Flamme. Dann füllt man, um ein Ausscheiden von löslicher Stärke zu vermeiden, mit Wasser sofort bis nahezu zur Marke, kühlt binnen 15 Minuten auf 15 bis  $18^0$  ab, fügt zur Zerstörung etwaiger von Eisen herrührender Violett färbung 1 cc Ammoniak hinzu und füllt auf 200 cc auf. Dann filtrirt man und polarisirt im 400 mm-Rohr, die Grade Ventzke geben direct die

1) *Moniteur scientifique* [4. Série] 1, I., 538.

2) *Chemiker-Zeitung* 19, 1502.

3) *Zeitschrift für Spiritusindustrie* 15, 41; durch *Dingler's polyt. Journ.* 285, 238.

Stärkeprocente an. Für Pectinstoffe sind 0,2 Procent vom gefundenen Stärkegehalt abzuziehen. Zur Beschleunigung der Aufschliessung der Zellen kann man 2 g Zinkchlorid hinzufügen, muss jedoch dann den Ammoniakzusatz weglassen und für Pectinstoffe 0,35<sup>0</sup>/<sub>0</sub> abziehen.

Nach O. Saare<sup>1)</sup> steht dem geschilderten Verfahren entgegen, dass es den 0,4 bis 3,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> betragenden Zuckergehalt der Kartoffeln nicht berücksichtigt, sowie dass es kaum Laboratoriumsreiben gibt, die eine genügend feine Zerkleinerung der Kartoffeln ermöglichen. Auch übt er Kritik an der hier nicht wiedergegebenen Art, wie Baudry behufs Entnahme einer Durchschnittsprobe verfährt. Nach ihm qualificirt sich das Verfahren weit mehr zur Untersuchung von Handelsstärke, da hier all' diese Bedenken wegfallen. In unserer Quelle wird mit Recht darauf hingewiesen, dass trotz dieser Einwände die Methode, wenn sie sich nur sonst als richtig erweist, zur technischen Werthbemessung von Kartoffeln hinreichend genaue Resultate liefern dürfte.

Einige der vorerwähnten Methoden der Stärkebestimmung unterwarf W. E. Stone<sup>2)</sup> einer vergleichenden Prüfung; dieselbe erstreckte sich auf folgende Verfahren:

1. Inversion mit Salzsäure und Titration mit Fehling'scher Lösung.
2. Inversion mit Salpetersäure und Polarisation.<sup>3)</sup>
3. Auflösung durch einstündige Digestion mit oxalsäure-haltigem Wasser im Wasserbade, Inversion mit Salpetersäure und Polarisation.
4. Inversion mit Salicylsäure und Polarisation.<sup>4)</sup>
5. Fällung mit Baryt und Titration des Barytüberschusses.<sup>5)</sup>

Die Einzelergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

---

1) Zeitschrift für Spiritusindustrie **15**, 41; durch Dingler's polyt. Journ. **285**, 238.

2) Journ. of the Americ. chemical society **16**, 726; durch Moniteur scientifique [4. Série] **9**, II, 802.

3) Vergl. S. 608.

4) Vergl. S. 616.

5) Vergl. S. 613.

	1	2	3	4	5
Stärkemehl . . . . .	85,75	85,50	85,75	85,47	85,58
Weizenkleie . . . . .	65,86	40,25	38,68	—	70,77
Weizen-Spreu . . . . .	30,00	63,09	60,24	—	60,44
Weizenmehl . . . . .	77,69	70,65	64,29	69,38	59,76
Getrocknete Kartoffeln . . . . .	70,92	69,79	68,53	—	64,25
Maismehl . . . . .	73,24	66,81	70,55	—	62,11
Heu . . . . .	3,48	19,10	19,10	—	66,47
Baumwollsaatmehl . . . . .	4,15	—	—	—	54,65
Mischung von Stärke, Zucker und Dextrin	9,58	21,00	24,08	18,80	33,99

Wie ersichtlich, geben die Methoden nur für reines Stärkemehl übereinstimmende Resultate; für die Analyse stärkehaltiger Materialien empfiehlt der Verfasser das zweite Märcker'sche Verfahren.

Von weiteren Methoden zur quantitativen Bestimmung der Stärke sind nunmehr diejenigen zu besprechen, die auf dem Verhalten zu Jod beruhen. Ueber die Jodstärke im allgemeinen liegen Arbeiten von F. Mylius<sup>1)</sup>, H. B. Stocks<sup>2)</sup> und von C. Meineke<sup>3)</sup> vor, in denen directe analytische Verfahren nicht beschrieben werden und auf die wir daher nur hinweisen wollen, um sogleich auf eine Abhandlung von Aimé Girard<sup>4)</sup> näher einzugehen. Er stellt fest, dass die Stärkecellulose, die im allgemeinen mit Jod keine Färbung gibt, diese Eigenschaft erlangt, wenn sie zuvor mit gewissen Reagentien, zum Beispiel Sodalösung von 2<sup>o</sup> Bé. oder Schweitzer's Lösung (Kupferoxydammoniak) behandelt ist. Sie schwillt dann auf und bläut sich in gleicher Weise wie Granulose. Wenn L. Bondonnoeu<sup>5)</sup> früher gefunden hat, dass 1 g löslicher Stärke 0,157 g Jod zu binden vermag, so bezieht sich das auf Granulose. Der Verfasser hat dem gegenüber festzustellen versucht, wie viel Jod die Stärkekörner verschiedener Pflanzen aufzunehmen vermögen, nachdem auch ihre Stärkecellulose in der eben erwähnten Weise zur Absorption von Jod befähigt worden ist. Er fügt

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 688.

2) Chem. News **56**, 212; **57**, 183.

3) Chemiker-Zeitung **18**, 157. — Vergl. auch C. Lonnes, diese Zeitschrift **33**, 409.

4) Annales de chimie et de physique [6. Série] **12**, 275.

5) Comptes rendus **85**, 671.

deshalb nach dieser Vorbehandlung und darauf folgender Ansäuerung mit Essigsäure so lange titrirte Jodlösung<sup>1)</sup> hinzu, bis ein herausgenommener Tropfen auf Stärkekleisterpapier einen blauen Fleck macht. Das bis dahin zugesetzte Jod ist von der Granulose und der Stärkecellulose absorbiert worden. Verfasser fand auf diese Weise in einer Reihe sehr gut übereinstimmender Versuche die Jodaufnahmefähigkeit von je 1 g Stärkekörnern:

Kartoffelmehl . . . . .	0,1220 g
Weizenstärke . . . . .	0,0590 >
Maisstärke . . . . .	0,0525 >
Reisstärke . . . . .	0,0450 >
Arrowroot . . . . .	0,0665 >
Gerstenstärke . . . . .	0,0710 >
Roggenstärke . . . . .	0,0695 >
Yamswurzelmehl . . . . .	0,0980 >
Indische Kastanienstärke . . . . .	0,0580 >

Die Zahlen sind für die einzelnen Pflanzen verschieden, weil das gegenseitige Verhältniss, in dem Granulose und Stärkecellulose am Aufbau des Stärkekornes theilnehmen, mit der Species wechselt. Der Verfasser sucht auf diese Constanten eine quantitative Stärkebestimmung in den verschiedenen Pflanzen zu gründen, indem er in gleicher Weise die Jodabsorption von 25 g des zu untersuchenden Materials bestimmt und daraus mit dem entsprechenden Factor die Stärkemenge berechnet. Doch muss hierbei noch auf manche andere Verhältnisse Rücksicht genommen werden, zum Beispiel bedürfen Kartoffeln einer Vorbehandlung mit 0,2 procentiger Salzsäure, um die Stärkekörner in den Zellen der Einwirkung der Schweizer'schen Lösung zugänglich zu machen, während bei den Getreidearten eine Auflösung des Klebers in's Auge gefasst werden muss, die mit Hilfe von Ammoniak geschieht. Wegen aller Einzelheiten müssen wir auf das Original verweisen.

Auch F. Seyfert<sup>2)</sup> benutzt die Jodstärke zu quantitativen Bestimmungen der Stärke. Nach seinen Untersuchungen vermag im Dampftopf oder auf dem Wasserbade verkleisterte Kartoffelstärke pro 1 g Trockensubstanz 0,2256 g Jod aufzunehmen, und zwar in Form elementaren Jods, nicht in Form von Jodwasserstoff, wie er in Uebereinstimmung

1) 3,05 g Jod und 4 g Jodkalium zu 1 l Wasser.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 15.

mit Stocks<sup>1)</sup> und im Gegensatz zu Mylius<sup>2)</sup> findet. Die angegebene Zahl weicht, wie man sieht, beträchtlich ab von den oben aufgeführten, wie sie Bondonneau und Girard fanden, stimmt jedoch mit der von Mylius veröffentlichten überein. Behufs Ausführung der Analyse verkleistert der Verfasser 1 g Stärke, versetzt mit 50 cc  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung und 20 cc concentrirter Salzsäure, bringt auf 500 cc und lässt die gebildete Jodstärke absitzen. Von der überstehenden klaren Jodlösung hebt er einen aliquoten Antheil ab und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron zurück. Die in den Niederschlag übergegangene Jodmenge ergibt auf Grund des oben aufgefundenen Verhältnisses den Stärkegehalt.

Die Vermuthung, die sich dem unbefangenen Leser aufdrängt, wenn er sieht, wie jeder Autor ein anderes Verhältniss zwischen Jod und Stärke angibt<sup>3)</sup>, nämlich, dass eine feste Verbindung zwischen beiden überhaupt nicht existire, ist durch F. W. Küster<sup>4)</sup> zur Gewissheit erhoben worden. Er zeigte einwandfrei, dass der Jodgehalt der entstandenen Jodstärke in hohem Grade abhängig ist von der Concentration der wässrigen Jodlösung und je nach dieser von 11,5 bis 26,5 % schwankt. So erklärt sich auch, warum jeder Autor, wenn er nur immer unter gleichen Bedingungen arbeitete, constante Werthe erhielt, und jeder andere, der bei der Nachprüfung dieser Resultate nur eine Jodlösung anderen Titors anwandte, zu abweichenden Ergebnissen kommen musste. Die auf die quantitative Ermittlung des Jodgehalts von Jodstärke gegründeten Stärkebestimmungen erscheinen hiernach als wenig aussichtsvoll.

Dagegen haben M. Dennstedt und F. Voigtländer<sup>5)</sup> die Jodstärkereaction zu einer colorimetrischen Stärkebestimmung benutzt, indem sie fanden, dass die Intensität der Blaufärbung der Stärkemenge proportional ist, wenn man zur Herstellung der Stärkelösung destillirtes Wasser verwendet und die colorimetrisch zu vergleichenden Lösungen auf gleicher Temperatur hält. Für die Herstellung der Vergleichslösungen von bekanntem Stärkegehalt wendet man am besten eine

---

1) a. a. O.

2) a. a. O.

3) Vergl. auch E. G. Rouvier, Comptes rendus **114**, 128, 749 und 1366; **117**, 281 und 461; **118**, 743.

4) Liebig's Annalen der Chemie **283**, 360.

5) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, 173.

möglichst reine Stärke derselben Art, wie die zu prüfende, an, also zum Beispiel bei Weizenmehluntersuchungen auch Weizenstärke, doch kann man im Nothfall auch andere Stärken benutzen. In dem als Norm dienenden Stärkemehl bestimmt man Feuchtigkeit, Asche, Protein und Fett, nimmt die Differenz als reine Stärke an und wägt nunmehr diejenige Menge ab, die 0,5 g Stärke entspricht. Die abgewogene Substanz wird in einen Kolben gebracht, in den man schon vorher etwas Wasser gethan hat, um ein späteres Anbacken an den Boden zu vermeiden und darin mit 1 l Wasser eine Stunde lang lebhaft gekocht, worauf man abkühlen lässt und in einem Messcylinder genau auf 1 l auffüllt. Man lässt kurze Zeit stehen, die nicht gelöste Stärkecellulose setzt sich zu Boden, die überstehende, schwach trübe Flüssigkeit dagegen bringt man in eine Bürette und misst in 3 bis 4 Mischcylinder je 4,9 cc, in die gleiche Anzahl anderer Cylinder je 5,1 cc derselben ab. Diese Mischcylinder müssen von weissem Glase sein, geringen und gleichen Querschnitt haben, möglichst cylindrisch sein, 100 cc fassen und in  $\frac{1}{2}$  cc eingetheilt sein. Man fügt der Flüssigkeit in jedem Cylinder einen Tropfen einer etwa 2 procentigen Jod-Jodkaliumlösung hinzu und füllt dann auf 100 cc auf. Man breitet dann zweckmässig auf einem am Fenster stehenden Tisch eine mit rein weissem Papier beklebte Pappe aus, so dass er vollkommen damit bedeckt ist, spannt dann zwischen 2 Stative einen langen Glasstab derart ein, dass man die Cylinder in einem Winkel von etwa  $45^{\circ}$  dagegen lehnen und von oben beobachten kann. Von den 4 ersten Cylindern nimmt man nunmehr denjenigen, der einem am hellsten erscheint, von den 4 anderen den, der am dunkelsten zu sein scheint und hat die Lösung des zu untersuchenden stärkehaltigen Musters so einzustellen, dass ihr Farbenton möglichst genau die Mitte zwischen den Tönen dieser beiden Cylinder hält.<sup>1)</sup> In dem betreffenden Muster nimmt man eine Wasserbestimmung vor, wiegt dann die 0,5 g Trockensubstanz entsprechende Menge ab und bereitet eine Lösung in gleicher Weise, wie dies eben von dem Typ beschrieben wurde, bringt 5 cc der Lösung und 1 Tropfen der Jodlösung in einen Cylinder und verdünnt so lange mit Wasser, bis der erwähnte Farbenton erreicht ist. Die Anzahl Cubikcentimeter Flüssigkeit, die in dem Cylinder enthalten sind, gibt die Procente Stärke

<sup>1)</sup> Es gelingt dies mit grösserer Genauigkeit, als wenn man auf Farbengleichheit einzustellen hätte.

in der Trockensubstanz an. Da einzelne derartige Bestimmungen bis zu 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> differiren können, so muss man den Durchschnitt aus einer grösseren Zahl nehmen, dann soll man aber leicht eine Genauigkeit von  $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>/<sub>0</sub> erreichen können. Bei der Untersuchung stärkearmer Substanzen nimmt man natürlich mehr als 5 cc der Lösung in Arbeit und berücksichtigt dies dann bei der Berechnung. Die Typenlösung stellt man sich am besten für jede Versuchsreihe frisch dar. Mehl gibt manchmal eine violette Färbung statt einer blauen; man kann das vermeiden, wenn man es vor dem Verkleistern erst kurze Zeit mit Alkohol stehen lässt und dann auf einem Saugfilter mehrmals mit Alkohol, mit Aether und nochmals mit Alkohol auswäscht. Die Methode hat nach den Verfassern den Vortheil, bei annähernder Genauigkeit leicht und schnell ausführbar zu sein und thatsächlich nur Stärke, nicht aber andere Kohlenhydrate, finden zu lassen.

G. Ambühl<sup>1)</sup> bemerkt hierzu, dass er schon im Jahre 1881 ein ganz analoges Verfahren speciell zur Bestimmung des Stärkemehls in Würsten beschrieben habe.

Die Jodstärke-*reaction* wird in der Brennerei-Technik sehr häufig zu einer qualitativen Prüfung der verzuckerten Maischen auf einen etwaigen Gehalt an unverzuckerter Stärke benutzt. W. Keller<sup>2)</sup> macht darauf aufmerksam, dass man zu diesem Zwecke die Maische vorher verdünnen und abkühlen muss und dass man nur tropfenweise verdünnte Jodtinctur zusetzen darf; Vorsichtsmaassregeln, die nach ihm in der Praxis meist übersehen werden.

Die Prüfung der Stärke geschieht öfter durch eine sogenannte Kleisterprobe. Man führt dieselbe nach H. Schreib<sup>3)</sup> am besten derart aus, dass 4 g Stärke mit 50 cc kaltem Wasser in einer Porzellanschale angerührt werden. Diese wird dann direct über einen Bunsenbrenner gesetzt und der Kleister in ihr unter stetem Umrühren fertig gekocht. Er soll nach dem Erkalten fest sein und nicht aus dem Schälchen ausfliessen.

Ueber die Wasserbestimmung in der Stärke hat F. W. Dafert<sup>4)</sup> Versuche angestellt, indem er ermittelte, bei welcher Tem-

1) Chemiker-Zeitung **19**, 1508.

2) Deutsche Chemiker-Zeitung **4**, 177.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 696.

4) Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft **5**, 108; durch Chem. Centralblatt **58**, 567.



peratur das Maximum der Gewichtsabnahme eintritt ohne dass eine chemische Veränderung der Stärke stattfindet. Danach ergibt sich, dass ausschliesslich das Trocknen bei 100° im Vacuum richtige Resultate liefert.<sup>1)</sup>

Ost<sup>2)</sup> empfiehlt in der Liebig'schen Ente erst bei 50—60° C. vorzutrocknen und dann bis 120° zu erhitzen. In diesem Falle tritt keine Zersetzung ein, während dies bei sofortiger höherer Erhitzung der Fall ist.

Einige Arbeiten über die Constitution der Stärkekörner können wir nur cursorisch erwähnen. In einer Controverse zwischen Arthur Meyer<sup>3)</sup>, der sie für chemisch einheitlich, und F. W. Dafert<sup>4)</sup>, der sie für complex hält, dürften die Meinungen der Fachgenossen sich für den letzteren entschieden haben. Nach Dafert besteht das Stärkekorn aus den eigentlichen »Stärkekörnern«: Stärkecellulose, Granulose und Dextrin, und daneben aus Stickstoffsubstanzen, Fett, Asche und vielleicht auch Zucker. Em. Bourquelot<sup>5)</sup> glaubt Gründe dafür gefunden zu haben, dass nicht nur zwei verschiedene chemische Bestandtheile (Cellulose und Granulose) das Korn zusammensetzen, sondern eine wesentlich grössere Anzahl differenter Kohlenhydrate. L. Sostegni<sup>6)</sup> hat die Stärkecellulose isolirt und bei dieser Gelegenheit auch einige Erfahrungen über das Fett der Stärke machen können.

Zur Schätzung des Gehalts einer Weizenstärke an damit verfälschter Kartoffelstärke empfiehlt Stoltz<sup>7)</sup> die Betrachtung derselben unter dem Mikroskop im polarisirten Licht bei gekreuzten Nicols. Bekanntlich erscheinen hierbei die Stärkekörner hell mit dunklem Kreuz. Nach dem Verfasser hebt sich nun die Kartoffelstärke ganz bedeutend heller, förmlich glänzend, von der Weizenstärke ab.

1) Vergl. dagegen Salomon, diese Zeitschrift **22**, 111; ferner Bondonneau, diese Zeitschrift **23**, 563.

2) Chemiker-Zeitung **19**, 1501.

3) Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft **5**, 171; durch Chem. Centralblatt **58**, 990.

4) Landwirthschaftliche Jahrbücher **15**, 259.

5) Comptes rendus **104**, 177.

6) Studi e ricerche istitute nel laboratorio di chimica agraria di Pisa **6**, 48; durch Chem. Centralblatt **58**, 896.

7) Chemiker-Zeitung **14**, 1605.