Ueber den Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen;

von

Dr. Felix Allihn.¹⁾

In der Praxis wird zur Verzuckerung der Stärke, sofern es sich um die Darstellung von Stärkezucker handelt, fast ausschliesslich verdünnte Schwefelsäure angewendet. Man lässt gewöhnlich die mit Wasser angerührte Stärke in einem dünnen Strahl in das siedende, schwefelsaure Wasser einfließen und erhält das Gemisch so lange im Kochen, bis eine Probe von Alkohol nicht mehr getrübt wird. Wie unvollkommen die Verzuckerung ist, die auf diese Weise erreicht wird, lässt sich am besten aus der Zusammensetzung der käuflichen Stärkezuckersorten erkennen. Es sei mir zu dem Ende gestattet, die mir bekannt gewordenen Analysen im Folgenden zusammenzustellen.

Neubauer²⁾ untersuchte 13 verschiedene Stärkezucker und fand folgende Zusammensetzung:

	Trauben- zucker.	Unvergärbare Substanzen.	Wasser.
	pCt.	pCt.	pCt.
1.	57,24	21,18	21,58
2.	63,78	23,47	12,75
3.	56,20	20,67	23,13
4.	63,78	23,47	12,75
5.	59,25	23,59	17,16
6.	63,45	19,90	16,65
7.	61,43	22,45	16,12
8.	64,78	21,43	13,79
9.	64,10	20,29	15,61
10.	63,02	13,32	23,66
11.	59,14	20,58	20,28
12.	60,66	22,70	16,64
13.	57,20	18,23	24,42

¹⁾ Mittheilung aus dem landwirthschaftlich-physiologischen Institut der Universität Leipzig.

²⁾ Der Weinbau, 1875, 2.

Als mittlere Zusammensetzung ergibt sich hieraus:

Traubenzucker	61,08 pCt.
Unvergärbare Substanzen	20,88 „
Wasser	18,04 „

Ferner hat E. Schmid¹⁾ 6 verschiedene Traubenzuckersorten untersucht und als mittlere Zusammensetzung gefunden:

Traubenzucker	70,1 pCt.
Unvergärbare Substanzen	16,5 „
Wasser	13,4 „

Fr. Mohr²⁾ erhielt bei der Untersuchung von 6 verschiedenen Traubenzuckersorten des Handels als mittlere Zusammensetzung folgende Resultate:

Vergährbarer Zucker	60,65 pCt.
Unvergärbare Substanzen	24,00 „
Wasser	16,00 „

Zwei von Alberti³⁾ untersuchte Stärke Zucker waren zusammengesetzt:

	I.	II.
Traubenzucker	64,61 pCt.	62,10 pCt.
Nicht gährungsfähige org. Subst.	10,66 „	10,11 „
Asche	0,35 „	0,29 „
Wasser	24,38 „	27,50 „

P. Wagner⁴⁾ untersuchte 26 verschiedene Fabrikate auf ihren Gehalt an reinem Traubenzucker und fand:

1) 75,10 pCt.	10) 64,65 pCt.	19) 60,90 pCt.
2) 73,70 „	11) 64,30 „	20) 60,70 „
3) 72,04 „	12) 64,00 „	21) 60,50 „
4) 72,00 „	13) 63,82 „	22) 60,41 „
5) 70,62 „	14) 63,76 „	23) 60,21 „
6) 70,50 „	15) 62,55 „	24) 60,00 „
7) 67,10 „	16) 62,50 „	25) 59,20 „
8) 65,95 „	17) 62,10 „	26) 58,22 „
9) 65,20 „	18) 61,22 „	

¹⁾ Weinlaube 1869, 258.

²⁾ Mohr's „Weinstock“, 211.

³⁾ Hannover'sches land- und forstwirthschaftl. Wochenblatt, 1874.

⁴⁾ Bericht d. landwirthsch. Versuchsstation Darmstadt.

48 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Da die mitgetheilten Analysen schon vor längerer Zeit, zum Theil schon vor 10 Jahren, ausgeführt worden sind, so hielt ich es für nothwendig, auch von den gegenwärtig in den Handel gebrachten Stärkezuckersorten einige Analysen vorzunehmen.

Ich bestimmte mittelst alkalischer Kupferlösung nach dem später zu beschreibenden Verfahren in vier verschiedenen Fabrikaten den Gehalt an reinem Traubenzucker. I. ist ein böhmisches, II. ein deutsches Fabrikat, III. von unbekannter Herkunft und IV. ein aus einer renommirten chemischen Fabrik als chemisch rein bezogener Traubenzucker. Es enthielt:

I.	66,4	pCt. Traubenzucker
II.	65,9	„ „
III.	64,9	„ „
IV.	60,1	„ „

Man ersieht hieraus, dass auch heute die Traubenzuckerfabrikation noch in demselben Stadium der Unvollkommenheit, wie vor circa 10 Jahren, ist.

Um die Uebersicht der angeführten Analysen zu erleichtern, sind in der nachstehenden Tabelle die aus den einzelnen Analysenreihen resultirenden mittleren Gehalte der käuflichen Producte an reinem Traubenzucker zusammengestellt unter Beifügung der Namen der Analytiker. Es wurden im Mittel gefunden von

Neubauer	61,08 pCt.
E. Schmid	70,10 „
Fr. Mohr	60,65 „
Alberti	63,36 „
P. Wagner	68,51 „
Allihn	64,30 „

Aus diesen Mittelzahlen der Analysenreihen ergibt sich schliesslich für den käuflichen Traubenzucker ein mittlerer Gehalt von 64,7 pCt. reinem Traubenzucker. Angesichts dieser Thatsache ist man allerdings genöthigt, den Traubenzucker des Handels als ein ausserordentlich unreines Präparat zu bezeichnen. Sehr charakteristisch ist die Beschreibung, welche Neubauer¹⁾ von den Eigenschaften der von

¹⁾ Wagner's Jahresber. 1875, 806.

ihm untersuchten Traubenzuckersorten giebt. Ich kann mir nicht versagen, diese Schilderung, welche besonders zutreffend und sehr lehrreich ist, wörtlich wiederzugeben. Neubauer sagt:

„Viele der untersuchten Producte waren nicht einmal trocken, sondern hatten eine schmierige, geradezu seifenartige Consistenz, andere waren nicht farblos, und alle ohne Ausnahme lösten sich in Alkohol nicht klar auf. Sämmtliche, selbst die vollständig farblosen Kartoffelzucker, gaben nach der Lösung in wenig Wasser auf Zusatz von Alkohol mehr oder weniger erhebliche Trübungen, die aus einem, dem Dextrin ähnlichen Körper und Gyps bestanden. Ueberliess man 10procentige Lösungen dieser Präparate in Kölbchen mit Capillarverschluss der Einwirkung der Luft, so entwickelten sich starke Pilzvegetationen, während Lösungen von reinem Rohrzucker selbst nach Monaten bei ungehindertem Zutritt der Luft kaum Spuren von Pilzen unter dem Mikroskop wahrnehmen liessen, oder auch ganz frei davon blieben. Alle die im Handel vielfach vorkommenden feuchten, seifenartigen Präparate sind sehr zum Schimmeln geneigt. Namentlich in geschlossenen Gläsern bedecken sich die einzelnen Stücke schnell mit Pilzvegetationen; beim Oeffnen der Gefässe bemerkt man sodann einen Ekel erregenden Geruch, und nach und nach wird der Zucker ganz ungeniessbar, nicht selten zu einer braunen, stinkenden Masse zerfliessend.“

Da der Traubenzucker hauptsächlich bei der Herstellung von Genussmitteln (in der Wein- und Bierbereitung) Verwendung findet, so liegt es auf der Hand, dass es für Producenten wie Consumenten gleich wünschenswerth sein muss, reinere Producte ohne die von Neubauer beobachteten nachtheiligen Eigenschaften zu erhalten.

Es ist schon mehrfach zur Herstellung eines besseren Productes, resp. zur Erreichung einer vollständigeren Verzuckerung, die Anwendung von verdünnter Schwefelsäure unter Druck empfohlen worden. Man hat hiervon auch schon in der Praxis, allerdings sehr vereinzelt, Gebrauch gemacht. Wenigstens sind zwei für dieses Verfahren con-

50 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

struirte Apparate¹⁾, der eine von Manbré, der andere von Hoffmann, patentirt worden. Ueber beide Verfahrensweisen ist jedoch nur wenig bekannt geworden. Unbegreiflich erscheint die Vorschrift von Manbré, nach welcher die Verzuckerung bei 160° vorgenommen werden soll. Bei einer so hohen Temperatur ist die Zersetzung der Reactionproducte bereits so bedeutend, dass unmöglich ein vortheilhaftes Ergebniss erzielt werden kann.

Ich machte es mir zur Aufgabe, den Verlauf der Verzuckerung bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl unter Druck zu studiren, und habe zu diesem Zwecke eine grosse Anzahl von Verzuckerungsversuchen im kleinen Maassstabe angestellt mit mannichfacher Variirung der Versuchsbedingungen, sowohl bezüglich der Temperatur, wie der Einwirkungsdauer und der Concentration der Säure. Dass durch die Anwendung von Druck die Verzuckerung wesentlich gefördert werden würde, war vorauszusehen, und es geht dies auch aus den Versuchen von Delbrück²⁾ hervor, welche veröffentlicht wurden, als bereits der grössere Theil der vorliegenden Arbeit ausgeführt war. Diese Versuche, welche in ähnlicher Weise, wie die meinigen, angestellt worden sind, konnten mich jedoch nicht abhalten, meine Arbeit fortzusetzen. Delbrück erhitzte abgewogene Mengen Stärke mit einem bestimmten Quantum Wasser bei verschiedenen Temperaturen in Lintner'schen Druckflaschen bis auf 125° und in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf 200°. Liess er die Einwirkung bei circa 150° vor sich gehen, so konnte nach einem mehrstündigen Erhitzen eine erhebliche Verzuckerung constatirt werden. Als z. B. 5 Grm. Stärke mit 20 Ccm. Wasser 4 Stunden auf 150° erhitzt wurden, hatten sich 20 pCt. Zucker gebildet. Die Stärke war vollständig gelöst worden, hatte sich jedoch beim Erkalten zum grossen Theil in krystallinischen Körnern wieder abgeschieden. Bei einem Versuch mit 5 Grm. Stärke und 10 Ccm.

¹⁾ L. v. Wagner, die Stärkefabrikation in Verbindung mit der Dextrin- u. Traubenzuckerfabrikation, 1876, 540.

²⁾ Zeitschr. f. Spiritusindustrie, 1878, 259.

Wasser, die $\frac{5}{4}$ Stunde auf 200° erhitzt worden waren, wurden 16,7 pCt. Zucker gefunden. Man ersieht hieraus, dass das Wasser im Stande ist, eine theilweise Verzuckerung der Stärke herbeizuführen, sobald nur die Einwirkung bei genügend hoher Temperatur vorgenommen wird.

In zwei Versuchen wandte Delbrück statt des Wassers sehr stark verdünnte Schwefelsäure an und erhielt schon bei kurzem Erhitzen auf 150° bedeutende Mengen von Zucker. Solche hohe Temperaturen sind indessen, wie schon bei dem Manbré'schen Verfahren angedeutet wurde, in der Praxis nicht zulässig, weil sie eine partielle Zersetzung des Zuckers bedingen. Delbrück fand z. B., dass bereits bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen von 5 Grm. Stärke mit 10 Ccm. Wasser auf 147° bis 150° eine Bräunung, also eine Zersetzung, eintritt.

Um bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärkemehl den Verlauf der Verzuckerung mit Sicherheit verfolgen zu können, ist es erforderlich, bei jedem einzelnen Versuche die Menge Zucker, welche entstanden ist, zu ermitteln. Man kann dies auf indirectem Wege durch Gährungsversuche erreichen, indem man aus der Kohlensäuremenge, welche bei der Vergärung des Zuckers geliefert wird, die Menge des vorhanden gewesenen Zuckers berechnet. Eine Bestimmung nach dieser Methode nimmt jedoch meist mehrere Tage in Anspruch, und das Verfahren ist deshalb für grössere Versuchsreihen nicht wohl geeignet. Ausserdem besitzt es auch nicht die wünschenswerthe Genauigkeit, so dass unter allen Umständen die schneller und bequemer auszuführende directe Methode vorzuziehen ist, nach welcher der Zucker durch die Reduction der Fehling'schen Lösung bestimmt wird. Während ich gerade mit den Verzuckerungsversuchen beschäftigt war, wurde mir die Arbeit von Soxhlet¹⁾ bekannt, in welcher nachgewiesen wird, dass die mittelst der Fehling'schen Lösung, sowohl nach dem üblichen Titrirverfahren, als auch nach dem, in neuester Zeit häufig angewendeten, gewichts-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1878, S. 218 u. 236.

analytischen Verfahren, erhaltenen Resultate keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können.

Ich sah mich infolge dessen veranlasst, mich eingehender mit dem Reductionsvermögen des Traubenzuckers zu beschäftigen, und bin schliesslich zu einer Methode gelangt, nach welcher alle im Verlaufe dieser Arbeit vorkommenden Zuckerbestimmungen ausgeführt sind, und welche ich zunächst ausführlich darlegen will, bevor ich zu der Beschreibung der Versuche über die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Stärkemehl unter Druck übergehe.

Methode der Zuckerbestimmung.

Man wusste bereits früher, dass bei der Zuckerbestimmung mittelst Fehling'scher Lösung das Resultat in geringem Grade von der Concentration dieser Lösung beeinflusst wird. Aus diesem Grunde verwendete man eine Lösung von immer gleicher Concentration und zwar derart, dass man die ursprüngliche, nach Fehling's Vorschrift¹⁾ bereitete Lösung in der Regel mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnte. Je nachdem man nun nach dem titrimetrischen oder gravimetrischen Verfahren arbeitete, berechnete man entweder aus dem Volum der Zuckerlösung, welches man gebraucht hatte, um ein gewisses Quantum der Fehling'schen Lösung vollständig zu reduciren, oder aus dem ausgefallten Kupferoxydul, nach Ueberführung desselben in Kupferoxyd, den Gehalt der Zuckerlösung auf Grund des von Fehling²⁾ angegebenen und von Neubauer³⁾ bestätigten Reductionsverhältnisses 1:5, d. h. 1 Mol. Traubenzucker reducirt 5 Mol. Kupferoxyd, oder nach der alten Ausdrucksweise, 1 Aeq. Traubenzucker reducirt 10 Aeq. Kupferoxyd.

¹⁾ 40 Grm. reiner, krystallisirter Kupfervitriol werden in etwa 160 Grm. Wasser gelöst; andererseits wird eine Lösung von 160 Grm. neutralem weinsauren Kalium in wenig Wasser mit 600 bis 700 Grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. versetzt und zu dieser basischen Lösung nach und nach die Kupfervitriollösung zugefügt; schliesslich wird das Ganze bei 15° auf 1154,4 Ccm. verdünnt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **72**, 106.

³⁾ Arch. Pharm. [2] **71**, 278.

Nach den Untersuchungen von Soxhlet erscheint es jedoch geboten, dieses Reductionsverhältniss zu verwerfen und überhaupt von einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse ganz abzusehen. Soxhlet hat durch eine Reihe genauer Versuche mit reinen Substanzen dargethan, dass die Resultate nicht blos von der Concentration der angewandten Fehling'schen Lösung abhängig sind, sondern dass dieselben auch dann ungleich ausfallen, wenn nach der Einwirkung des Zuckers auf die Kupferflüssigkeit die nun noch überschüssige, in Lösung befindliche Kupfermenge in den einzelnen Fällen verschieden ist, dass also das Reductionsvermögen des Traubenzuckers ein anderes ist, je nachdem er auf eine mehr oder minder kupferreiche Flüssigkeit einwirkt. Es ist klar, dass alsdann das gewöhnliche titrimetrische Verfahren keine absolut richtigen Resultate liefern kann, weil ja die zuerst zugelassenen Antheile der Zuckerlösung eine kupferreichere Flüssigkeit vorfinden, als die später zufließenden, und mithin stärker reducirend wirken als diese.

Soxhlet hat diesen Fehler beim Titriren eliminirt, indem er das titrimetrische Verfahren in der Weise ausführte, dass die zur vollständigen Reduction erforderliche Menge der Zuckerlösung auf einmal zugesetzt werden konnte. Er liess nämlich die Zuckerlösung, deren Volum bei allen correspondirenden Versuchen dasselbe war, aus einer Pipette auf einmal zu einem abgemessenen Volum der Fehling'schen Lösung zufließen und prüfte das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung auf Kupfer. Trat die Kupferreaction ein, so wurde bei einem zweiten Versuche weniger Kupferlösung in Anwendung gebracht und wieder auf Kupfer geprüft. Je nachdem nun das Filtrat kupferfrei oder kupferhaltig war, wurde in neuen Versuchen mehr oder weniger Kupferlösung genommen, bis schliesslich der Punkt erreicht war, wo das Filtrat eben kupferfrei geworden war, oder doch nur noch eine Spur Kupfer enthielt. Gewöhnlich wurde aus den Resultaten dieser beiden letzten, einander am nächsten liegenden Versuche das Mittel gezogen, und es konnte so die zur Zersetzung der Zuckerlösung erforderliche Menge der Kupferflüssigkeit mit ziemlicher Leichtigkeit bis

54 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

auf 0,1 Ccm. genau bestimmt werden. Soxhlet untersuchte zunächst nach diesem Verfahren den Einfluss der Concentration und fand, dass 1 Aeq. Traubenzucker in 1procentiger Lösung bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung 10,1 Aeq. Kupferoxyd, bei Verdünnung mit 1 Vol. Wasser 9,9 Aeq. Kupferoxyd, bei Verdünnung mit 2 Vol. Wasser 9,8 Aeq. Kupferoxyd, bei Verdünnung mit 3 bis 4 Vol. Wasser 9,7 Aeq. Kupferoxyd reducirt.

Durch eine Reihe gewichtsanalytischer Versuche, bei welchen auf eine immer gleiche Menge Zucker verschiedene Mengen Fehling'scher Lösung zur Einwirkung kamen, hat er sodann nachgewiesen, dass das Reductionsvermögen je nach dem angewandten Kupferüberschuss ein verschiedenes ist. Dasselbe wird um so grösser, je grösser der Kupferüberschuss ist. Soxhlet fand z. B., dass eine Zuckermenge, welche auf die doppelte Quantität Fehling'scher Lösung, ob verdünnt oder unverdünnt, einwirkt, als sie zersetzen kann, um 0,65 bis 0,75 Aeq. Kupferoxyd mehr reducirt, als wenn sie mit der Quantität Fehling'scher Lösung zusammenkommt, welche sie bis auf einen kleinen Rest zersetzen kann.

Er kommt in Folge dieser Versuche zu dem Schlusse, dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferflüssigkeit ganz unmöglich ist. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dieser Schluss nicht gerechtfertigt ist. Da die durch den relativen Kupferüberschuss bedingte Aenderung des Reductionsvermögens nach den Versuchen von Märcker¹⁾ eine ganz gesetzmässige ist, so lässt sich im Gegentheil die gewichtsanalytische Methode, in geeigneter Weise modificirt, mit grosser Sicherheit zur Zuckerbestimmung benutzen.

Lässt man nämlich verschiedene Traubenzuckermengen auf eine immer gleiche Menge der alkalischen Kupferflüssigkeit unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen einwirken und trägt die Werthe für die so erhaltenen Kupfermengen (das ausgeschiedene Kupferoxydul wird am besten in metallisches Kupfer verwandelt und in diesem Zustande

¹⁾ Chem. Centralbl. 1878, S. 584.

gewogen; s. später) und die Werthe für die angewandten Zuckermengen in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine Curve, durch welche das Reductionsverhältniss graphisch dargestellt wird, und deren Lauf sich nach Märcker nach der Gleichung

$$y = a + bx + cx^2$$

berechnen lässt, worin a , b , c drei Constanten bedeuten. Märcker hat die letzteren bestimmt, indem er die Kupfermengen, welche von 66,7 Mgrm., 100 Mgrm. und 111,1 Mgrm. Traubenzucker nach seiner Vorschrift geliefert wurden, für y und die genannten Traubenzuckermengen für x in die Gleichung einführte. Er erhielt so 3 Gleichungen, aus welchen die 3 Constanten bestimmt werden konnten. Mit Hülfe der Werthe für dieselben kann man alsdann aus einer gefundenen Kupfermenge (y) die entsprechende Zuckermenge (x) aus der Gleichung berechnen. Die Gleichung Märcker's lautet nach Einführung der Zahlenwerthe für die Constanten:

$$y = -19,26 + 2,689x - 0,006764x^2;$$

dieselbe gilt jedoch nur innerhalb ziemlich enger Grenzen. Genau genommen kann sie nur zur Bestimmung von Traubenzuckermengen, welche zwischen 66,7 bis 111,1 Mgrm. liegen, benutzt werden.

Ich habe zahlreiche Versuche angestellt, um zu einer Gleichung von allgemeinerer Gültigkeit zu gelangen, und will dieselben, soweit sie zur Berechnung der Gleichung benutzt wurden, im Folgenden mittheilen.

Der zu den Versuchen verwendete, vollkommen reine Traubenzucker, welchen ich der Güte des Herrn Professor Stohmann verdanke, ist von Herrn Professor Soxhlet aus Rohrzucker nach der Schwarz'schen Methode dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in schönen glänzenden, harten Krystallen erhalten worden. Das Präparat wurde zur Entfernung etwaiger hygroskopischer Feuchtigkeit vor der Verwendung bei 100° getrocknet und mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Die alkalische Kupferflüssigkeit wurde bereitet aus alkalischer Seignettesalzlösung (173 Grm. Seignettesalz und 125 Grm. Kalihydrat in Wasser gelöst und zu 500 Ccm. aufgefüllt)

56 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung und Kupfervitriollösung (34,6 Grm. krystallisirter Kupfervitriol in Wasser gelöst und zu 500 Ccm. aufgefüllt). Beide Flüssigkeiten wurden getrennt aufbewahrt und erst kurz vor dem Versuch zusammengebracht.

Wenn man brauchbare Resultate erzielen will, so ist es vor allen Dingen Erforderniss, dass die Versuche immer unter genau denselben Bedingungen stattfinden. Es empfiehlt sich nun, hierbei in folgender Weise zu verfahren.

Man bringt 60 Ccm. der alkalischen Kupferlösung (30 Ccm. Seignettesalzlösung und 30 Ccm. Kupfervitriollösung) in ein ca. 300 Ccm. fassendes Becherglas, verdünnt mit 60 Ccm. Wasser und erhitzt über freiem Feuer oder auf dem Sandbade zum Kochen. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit lässt man jedesmal aus einer Pipette 25 Ccm. der Zuckerlösung (welche nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthalten darf) zufließen, kocht das Gemisch noch einmal auf und filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort ab. Zum Filtriren bediene ich mich der von Soxhlet¹⁾ angegebenen Asbestfilter. Ich bereite dieselben in der Weise, dass ich ein Stück Verbrennungrohr von 10 Cm. Länge an einem Ende etwa zur halben Stärke ausziehe und den weiten Theil des Rohres zu einem Viertel mit frisch ausgeglühtem, langfaserigen Asbest fülle. Unterhalb der Asbestlage, also an der konischen Stelle des Filtrirröhrchens, pflege ich einen kleinen Pfropfen von Glaswolle anzubringen, der verhindern soll, dass die Theilchen des Asbestpfropfens, welche sich beim Filtriren etwa losgelöst haben, mitgerissen werden. Es ist hierbei zu beachten, dass der Asbest nicht zu locker und auch nicht zu fest gestopft wird. Im ersten Falle kann leicht etwas Kupferoxydul mit durchgerissen werden, im zweiten geht das Filtriren zu langsam von Statten. Nach einiger Uebung gelingt es leicht, dem Asbestpfropfen die richtige Festigkeit zu geben. Beim Filtriren wird oben auf den weiten Theil des vorher gewogenen Filtrirröhrchens mittelst eines durchbohrten Stopfens ein kleiner Trichter auf-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1878, S. 221.

gesetzt und das so vorbereitete Röhrchen¹⁾ behufs schnelleren Filtrirens mit einer Saugvorrichtung in Verbindung gesetzt. (Vorzüglich geeignet sind hierzu die kleinen Körtling'schen Wasserstrahlpumpen, welche sich mit Leichtigkeit an jedem Wasserhahn anbringen lassen.) Nach mehrmaligem Decantiren bringt man das Kupferoxydul auf das Filter, wäscht mit Wasser aus und spült schliesslich mit Alkohol und Aether nach, um das Trocknen zu beschleunigen. Das letztere lässt sich am besten im erhitzten Luftbade ausführen und nimmt nur kurze Zeit in Anspruch. Die Reduction des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer geschieht im Filtrir Röhrchen selbst, indem man letzteres geneigt über der Spitze einer Flamme einspannt und einen trocknen Wasserstoffstrom hindurchleitet. Die Reduction erfolgt schon bei mässiger Hitze (es ist durchaus nicht nöthig, dass die Flamme das Röhrchen berührt) und dauert nur einige Minuten. Sie ist beendet, wenn der Niederschlag die charakteristische Kupferfarbe angenommen hat, und wenn sich am kalten Ende des Röhrchens keine Wassertröpfchen mehr bilden. Da das heisse Kupfer sich an der Luft wieder oberflächlich oxydirt, so muss man es im Wasserstoffstrome erkalten lassen. Nachdem dies geschehen, bringt man das Röhrchen in den Exsiccator und bewahrt es dort bis zum Zurückwägen auf.

Um die Gleichung der Reductionscurve für die eben genannten Versuchsbedingungen zu berechnen, habe ich elf Punkte der Curve durch elf Versuchsreihen experimentell bestimmt. Die Versuchsreihen wurden folgendermaassen ausgeführt. Ich liess in jedem einzelnen Versuche 25 Ccm. der Zuckerlösung, welche eine bekannte Menge Traubenzucker enthielt (zwischen 250 Mgrm. bis zu 10 Mgrm. abwärts) auf 60 Ccm. der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten alkalischen Kupferflüssigkeit, bereitet nach der oben gegebenen Vorschrift, unter genauer Einhaltung der angeführten Versuchsbedingungen einwirken und wog die erhaltenen Kupfermengen. Es wurden nachstehende Resultate gefunden:

¹⁾ Abbildung s. Muspratt's theor. prakt. u. anal. Chem., 3. Aufl. VI. Band, S. 2118.

58 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

	Traubenzucker- lösung.		Trauben- zucker.		Reducirtes Kupfer.
1.	25 Ccm.	=	250 Mgrm.	ergaben	462,5 Mgrm.
	25	"	=	250	"
	25	"	=	250	"
	25	"	=	250	"
2.	25	"	=	225	"
	25	"	=	225	"
	25	"	=	225	"
3.	25	"	=	200	"
	25	"	=	200	"
	25	"	=	200	"
4.	25	"	=	175	"
	25	"	=	175	"
	25	"	=	175	"
	25	"	=	175	"
5.	25	"	=	150	"
	25	"	=	150	"
	25	"	=	150	"
6.	25	"	=	125	"
	25	"	=	125	"
	25	"	=	125	"
	25	"	=	125	"
7.	25	"	=	100	"
	25	"	=	100	"
	25	"	=	100	"
8.	25	"	=	50	"
	25	"	=	50	"
	25	"	=	50	"
9.	25	"	=	25	"
	25	"	=	25	"
	25	"	=	25	"
	25	"	=	25	"
10.	25	"	=	20	"
	25	"	=	20	"
	25	"	=	20	"
11.	25	"	=	10	"
	25	"	=	10	"
	25	"	=	10	"

Hieraus berechnen sich für die verschiedenen Traubenzuckermengen im Mittel folgende Kupfermengen (hierbei bedeutet x die Menge des angewandten Traubenzuckers und das correspondirende y die Menge des gefundenen Kupfers):

$x_1 = 250$	$y_1 = 463,0$
$x_2 = 225$	$y_2 = 421,2$
$x_3 = 200$	$y_3 = 377,7$
$x_4 = 175$	$y_4 = 333,0$
$x_5 = 150$	$y_5 = 287,7$
$x_6 = 125$	$y_6 = 242,5$
$x_7 = 100$	$y_7 = 195,0$
$x_8 = 50$	$y_8 = 99,0$
$x_9 = 25$	$y_9 = 47,5$
$x_{10} = 20$	$y_{10} = 38,2$
$x_{11} = 10$	$y_{11} = 18,0$

Bei einer flüchtigen Vergleichung der Werthe von x und der zugehörigen Werthe von y könnte es scheinen, als bestehe zwischen x und y annähernd eine einfache Proportionalität. Setzt man, von dieser Annahme ausgehend, voraus, dass

$$y = ax,$$

worin a eine Constante bedeutet, so berechnet sich mit Benutzung der vorstehenden Durchschnittszahlenwerthe für x und y als wahrscheinlichster Werth für a :

$$a = 1,8968.$$

Setzt man diesen Werth in die Gleichung $y = ax$ ein und berechnet aus derselben die den verschiedenen x -Werthen entsprechenden y -Werthe, so findet man, dass die berechneten y -Werthe von den beobachteten viel zu sehr, und zwar mit einer gewissen Gesetzmässigkeit abweichen. Es erhellt dies aus folgender Tabelle, in welcher die beobachteten und die (nach der Formel $y = 1,8968x$) berechneten y -Werthe nebst den Differenzen zwischen beiden zusammengestellt sind.

Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
$y_1 = 463,0$	474,2	+ 11,2
$y_2 = 421,2$	426,8	+ 5,6
$y_3 = 377,7$	379,4	+ 1,7
$y_4 = 333,0$	331,9	— 1,1
$y_5 = 287,7$	284,5	— 3,2
$y_6 = 242,5$	237,1	— 5,4
$y_7 = 195,0$	189,7	— 5,3
$y_8 = 99,0$	94,8	— 4,2
$y_9 = 47,5$	47,4	— 0,1
$y_{10} = 38,2$	37,9	— 0,3
$y_{11} = 18,0$	19,0	+ 1,0

Selbstverständlich können derartige Differenzen nicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden, und es muss sonach die Vermuthung, dass zwischen den x - und y -Werthen ein einfaches Verhältniss bestehe, als unrichtig bezeichnet werden. Hieraus geht auch zugleich auf das Deutlichste hervor, dass das Reductionsverhältniss des Traubenzuckers kein constantes ist.

Es hat sich nun ergeben und soll weiter unten mit Zahlen belegt werden, dass dann eine genügende Ueberein-

60 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung
stimmung zwischen den beobachteten und berechneten Wer-
then stattfindet, wenn bei der Berechnung die Gleichung

$$y = a + bx + cx^2$$

zu Grunde gelegt wird, worin a, b, c die vorläufig unbe-
kannten Constanten bedeuten. Zur Bestimmung dieser drei
Constanten sind uns elf Gleichungen gegeben, nämlich:

$$\begin{aligned} y_1 &= a + bx_1 + cx_1^2 \\ y_2 &= a + bx_2 + cx_2^2 \\ y_3 &= a + bx_3 + cx_3^2 \\ &\vdots \\ y_{11} &= a + bx_{11} + cx_{11}^2. \end{aligned}$$

Sämmtliche vorstehende Gleichungen sind ungenaue
Gleichungen, weil sie Beobachtungsergebnisse enthalten, also
mit kleinen Fehlern behaftet sind. Um nun für n unbekannte
Größen, zu deren Bestimmung mehr als n (ungenaue) Glei-
chungen zur Verfügung stehen, die wahrscheinlichsten Werthe
zu ermitteln, verfährt man nach der Methode der kleinsten
Quadrate. Bei genauer Anwendung dieser Methode lassen
sich aus obigen Gleichungen folgende drei Bestimmungs-
gleichungen ableiten¹⁾:

- 1) $na + [x]b + [x^2]c = [y];$
- 2) $[x]a + [x^2]b + [x^3]c = [xy];$
- 3) $[x^2]a + [x^3]b + [x^4]c = [x^2y].$

Hierin bedeutet:

$$\begin{aligned} n &= 11; \\ [x] &= x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_{11}; \\ [x^2] &= x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_{11}^2; \\ [x^3] &= x_1^3 + x_2^3 + x_3^3 + \dots + x_{11}^3; \\ [x^4] &= x_1^4 + x_2^4 + x_3^4 + \dots + x_{11}^4; \\ [y] &= y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_{11}; \\ [xy] &= x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3 + \dots + x_{11}y_{11}; \\ [x^2y] &= x_1^2y_1 + x_2^2y_2 + x_3^2y_3 + \dots + x_{11}^2y_{11}. \end{aligned}$$

Setzt man die auf Seite 58 angeführten Zahlenwerthe

¹⁾ Ableitung s. Natani, Methode der kleinsten Quadrate. Mit
den Hülfsätzen aus der Analysis und Wahrscheinlichkeitsrechnung
nebst einem Anhang über die ballistische Linie.

von $x_1, x_2, x_3 \dots x_{11}$ und von $y_1, y_2, y_3 \dots y_{11}$ und von n in die Buchstabengleichungen 1, 2 und 3 ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} 11a + 1330b + 235500c &= 2522,8; \\ 1330a + 235500b + 46852750c &= 444384; \\ 235500a + 46852750b + 9864232500c &= 88073455. \end{aligned}$$

Hieraus berechnen sich die Constanten

$$\begin{aligned} a &= -2,5647; \\ b &= +2,0522; \\ c &= -0,0007576. \end{aligned}$$

Wir erhalten also zur weiteren Berechnung die Formel:

$$y = -2,5647 + 2,0522x - 0,0007576x^2.$$

Wenn dieselbe richtig ist, so muss sich beim Einführen der in den einzelnen Versuchen erhaltenen y -Werthe (der gefundenen Kupfermengen) jedesmal der entsprechende x -Werth (die angewandte Traubenzuckermenge) ergeben. Inwieweit eine Uebereinstimmung zwischen den angewandten und den nach obiger Formel (durch Einsetzen der gefundenen Kupfermengen für y) berechneten Traubenzuckermengen stattfindet, ist aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen, in welcher eine Anzahl von Versuchen vergleichsweise zusammengestellt ist. Die letzte Rubrik giebt die Differenzen zwischen den angewandten und den aus der Gleichung berechneten Traubenzuckermengen an.

Angewandt Traubenzucker.	Gefunden Kupfer.	Berechnet Traubenzucker.	Differenz.
Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.
250	462,5	249,6	— 0,4
250	463,0	249,9	— 0,1
250	463,5	250,2	+ 0,2
225	420,5	224,8	— 0,2
225	422,0	225,7	+ 0,7
200	376,5	199,4	— 0,6
200	379,0	200,8	+ 0,8
175	333,5	175,1	+ 0,1
175	333,0	174,8	— 0,2
175	332,5	174,5	— 0,5
150	288,5	151,2	+ 0,2
150	287,0	149,4	— 0,6
125	243,0	125,5	+ 0,5

62 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Angewandt	Gefunden	Berechnet	
Traubenzucker.	Kupfer.	Traubenzucker.	Differenz.
Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.
125	243,0	125,5	+ 0,5
125	241,0	124,4	— 0,6
100	195,0	100,0	—
100	195,0	100,0	—
100	193,5	99,2	— 0,8
100	194,0	99,4	— 0,6
100	194,0	99,4	— 0,6
50	99,0	50,4	+ 0,4
50	99,0	50,4	+ 0,4
25	48,0	24,9	— 0,1
25	47,5	24,7	— 0,3
25	47,0	24,4	— 0,6
20	39,0	20,4	+ 0,4
20	37,5	19,7	— 0,3
10	19,0	10,5	+ 0,5
10	17,5	9,8	— 0,2
10	17,5	9,8	— 0,2

Die Differenzen sind nur unbedeutend; sie betragen durchschnittlich etwa 0,5 Mgrm. Es ist somit die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung vollkommen befriedigend, und es muss die Formel

$$y = -2,5647 + 2,0522 x - 0,0007576 x^2$$

geeignet erscheinen, bei allen Bestimmungen, welche genau nach der gegebenen Vorschrift ausgeführt sind, aus der gefundenen Kupfermenge die dieser entsprechende Traubenzuckermenge innerhalb der Grenzen von 10 bis 250 Mgrm. zu berechnen. Die Gleichung gilt auch noch für Theile der Curve, für welche x ein wenig ausserhalb dieser Grenzwerte liegt, so dass man z. B., ohne einen Fehler zu begehen, die 10 Mgrm. Kupfer entsprechende Traubenzuckermenge auch aus der Gleichung berechnen kann. Fände man allerdings in einem Versuche noch weniger als 10 Mgrm. Kupfer, so würde man denselben am besten mit einer concentrirteren Lösung wiederholen, weil die aus der Gleichung für $y < 10$ erhaltenen Resultate nicht mehr ganz der Wirklichkeit entsprechen.

Um nicht bei jedem einzelnen Versuche die ziemlich umständliche Berechnung von x durchführen zu müssen, habe

ich für alle y -Werthe zwischen 10 und 463 (entsprechend den x -Werthen zwischen 6,1 und 249,9) die zugehörigen x -Werthe berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei Benutzung derselben sucht man die gefundene Kupfermenge (in Milligrammen) darin auf und kann sofort die entsprechende Traubenzuckermenge in der nebenstehenden Rubrik ablesen.

Tabelle zur Ermittlung des Traubenzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen.

Kupfer.	Traubenzucker.	Kupfer.	Traubenzucker.	Kupfer.	Traubenzucker.	Kupfer.	Traubenzucker.	Kupfer.	Traubenzucker.
Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.
10	6,1	37	19,4	64	32,8	91	46,4	118	60,1
11	6,6	38	19,9	65	33,3	92	46,9	119	60,6
12	7,1	39	20,4	66	33,8	93	47,4	120	61,1
13	7,6	40	20,9	67	34,3	94	47,9	121	61,6
14	8,1	41	21,4	68	34,8	95	48,4	122	62,1
15	8,6	42	21,9	69	35,3	96	48,9	123	62,6
16	9,0	43	22,4	70	35,8	97	49,4	124	63,1
17	9,5	44	22,9	71	36,3	98	49,9	125	63,7
18	10,0	45	23,4	72	36,8	99	50,4	126	64,2
19	10,5	46	23,9	73	37,3	100	50,9	127	64,7
20	11,0	47	24,4	74	37,8	101	51,4	128	65,2
21	11,5	48	24,9	75	38,3	102	51,9	129	65,7
22	12,0	49	25,4	76	38,8	103	52,4	130	66,2
23	12,5	50	25,9	77	39,3	104	52,9	131	66,7
24	13,0	51	26,4	78	39,8	105	53,5	132	67,2
25	13,5	52	26,9	79	40,3	106	54,0	133	67,7
26	14,0	53	27,4	80	40,8	107	54,5	134	68,2
27	14,5	54	27,9	81	41,3	108	55,0	135	68,8
28	15,0	55	28,4	82	41,8	109	55,5	136	69,3
29	15,5	56	28,8	83	42,3	110	56,0	137	69,8
30	16,0	57	29,3	84	42,8	111	56,5	138	70,3
31	16,5	58	29,8	85	43,4	112	57,0	139	70,8
32	17,0	59	30,3	86	43,9	113	57,5	140	71,3
33	17,5	60	30,8	87	44,4	114	58,0	141	71,8
34	18,0	61	31,3	88	44,9	115	58,6	142	72,3
35	18,5	62	31,8	89	45,4	116	59,1	143	72,9
36	18,9	63	32,3	90	45,9	117	59,6	144	73,4

64 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Kupfer.	Trauben-	Kupfer.	Trauben-	Kupfer.	Trauben-	Kupfer.	Trauben-	Kupfer.	Trauben-
Mgram.	Mgram.	Mgram.	Mgram.	Mgram.	Mgram.	Mgram.	Mgram.	Mgram.	Mgram.
145	73,9	184	94,2	223	114,8	262	135,7	301	157,1
146	74,4	185	94,7	224	115,3	263	136,2	302	157,6
147	74,9	186	95,2	225	115,9	264	136,8	303	158,2
148	75,5	187	95,7	226	116,4	265	137,3	304	158,7
149	76,0	188	96,3	227	116,9	266	137,8	305	159,3
150	76,5	189	96,8	228	117,4	267	138,4	306	159,8
151	77,0	190	97,3	229	118,0	268	138,9	307	160,4
152	77,5	191	97,8	230	118,5	269	139,5	308	160,9
153	78,1	192	98,4	231	119,0	270	140,0	309	161,5
154	78,6	193	98,9	232	119,6	271	140,6	310	162,0
155	79,1	194	99,4	233	120,1	272	141,1	311	162,6
156	79,6	195	100,0	234	120,7	273	141,7	312	163,1
157	80,1	196	100,5	235	121,2	274	142,2	313	163,7
158	80,7	197	101,0	236	121,7	275	142,8	314	164,2
159	81,2	198	101,5	237	122,3	276	143,3	315	164,8
160	81,7	199	102,0	238	122,8	277	143,9	316	165,3
161	82,2	200	102,6	239	123,4	278	144,4	317	165,9
162	82,7	201	103,1	240	123,9	279	145,0	318	166,4
163	83,3	202	103,7	241	124,4	280	145,5	319	167,0
164	83,8	203	104,2	242	125,0	281	146,1	320	167,5
165	84,3	204	104,7	243	125,5	282	146,6	321	168,1
166	84,8	205	105,3	244	126,0	283	147,2	322	168,6
167	85,3	206	105,8	245	126,6	284	147,7	323	169,2
168	85,9	207	106,3	246	127,1	285	148,3	324	169,7
169	86,4	208	106,8	247	127,6	286	148,8	325	170,3
170	86,9	209	107,4	248	128,1	287	149,4	326	170,9
171	87,4	210	107,9	249	128,7	288	149,9	327	171,4
172	87,9	211	108,4	250	129,2	289	150,5	328	172,0
173	88,5	212	109,0	251	129,7	290	151,0	329	172,5
174	89,0	213	109,5	252	130,3	291	151,6	330	173,1
175	89,5	214	110,0	253	130,8	292	152,1	331	173,7
176	90,0	215	110,6	254	131,4	293	152,7	332	174,2
177	90,5	216	111,1	255	131,9	294	153,2	333	174,8
178	91,1	217	111,6	256	132,4	295	153,8	334	175,3
179	91,6	218	112,1	257	133,0	296	154,3	335	175,9
180	92,1	219	112,7	258	133,5	297	154,9	336	176,5
181	92,6	220	113,2	259	134,1	298	155,4	337	177,0
182	93,1	221	113,7	260	134,6	299	156,0	338	177,6
183	93,7	222	114,3	261	135,1	300	156,5	339	178,1

Kupfer.	Trauben-	Kupfer.	Trauben-	Kupfer.	Trauben-	Kupfer.	Trauben-	Kupfer.	Trauben-
Mgram.	zucker.	Mgram.	zucker.	Mgram.	zucker.	Mgram.	zucker.	Mgram.	zucker.
340	178,7	365	192,9	390	207,1	415	221,6	440	236,3
341	179,3	366	193,4	391	207,7	416	222,2	441	236,9
342	179,8	367	194,0	392	208,3	417	222,8	442	237,5
343	180,4	368	194,6	393	208,8	418	223,3	443	238,1
344	180,9	369	195,1	394	209,4	419	223,9	444	238,7
345	181,5	370	195,7	395	210,0	420	224,5	445	239,3
346	182,1	371	196,3	396	210,6	421	225,1	446	239,8
347	182,6	372	196,8	397	211,2	422	225,7	447	240,4
348	183,2	373	197,4	398	211,7	423	226,3	448	241,0
349	183,7	374	198,0	399	212,3	424	226,9	449	241,6
350	184,3	375	198,6	400	212,9	425	227,5	450	242,2
351	184,9	376	199,1	401	213,5	426	228,0	451	242,8
352	185,4	377	199,7	402	214,1	427	228,6	452	243,4
353	186,0	378	200,3	403	214,6	428	229,2	453	244,0
354	186,6	379	200,8	404	215,2	429	229,8	454	244,6
355	187,2	380	201,4	405	215,8	430	230,4	455	245,2
356	187,7	381	202,0	406	216,4	431	231,0	456	245,7
357	188,3	382	202,5	407	217,0	432	231,6	457	246,3
358	188,9	383	203,1	408	217,5	433	232,2	458	246,9
359	189,4	384	203,7	409	218,1	434	232,8	459	247,5
360	190,0	385	204,3	410	218,7	435	233,4	460	248,1
361	190,6	386	204,8	411	219,3	436	233,9	461	248,7
362	191,1	387	205,4	412	219,9	437	234,5	462	249,3
363	191,7	388	206,0	413	220,4	438	235,1	463	249,9
364	192,3	389	206,5	414	221,0	439	235,7		

Auffallend erscheint es, dass in der Formel, aus welcher die Zahlen der vorstehenden Tabelle abgeleitet sind, für $x < 1,3$ y negativ wird. Dies dürfte jedoch hauptsächlich in dem Umstande Erklärung finden, dass das Gewicht der Asbestfiltrirröhrchen infolge des Durchpassirens der heissen alkalischen Flüssigkeit um eine kleine Grösse vermindert wird.

Um die Gewichtsabnahme zu constatiren, stellte ich mehrere Versuche in der Weise an, dass ich vorher gewogene Filtrirröhrchen mit heisser alkalischer Kupferflüssigkeit in denselben Concentrations- und Mengenverhältnissen wie bei der Zuckerbestimmung behandelte, mit Wasser auswusch,

66 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

mit Alkohol und Aether nachspülte und nach dem Trocknen wieder wog. Es ergab sich bei den verschiedenen Röhren eine Gewichtsabnahme von 0,75 bis 1,5 Mgrm. Dieser kleine Fehler hat aber, da er bei allen Bestimmungen wiederkehrt, keinen Einfluss auf die relative Genauigkeit der Methode.

Betreffs der Reduction des Kupferoxyduls im Wasserstoffstrom macht Ulbricht¹⁾ darauf aufmerksam, dass die Eigenschaft des Kupfers, Wasserstoff zu absorbiren, die Genauigkeit der gewichtsanalytischen Methode beeinträchtigen könne. In Anbetracht jedoch der Resultate, welche Graham²⁾ und Lietzenmayer³⁾ bei der Untersuchung des Absorptionsvermögens des Kupfers für Wasserstoff erhalten haben, muss der Einwand Ulbricht's entschieden zurückgewiesen werden. Graham hat gefunden, dass 100 Vol. schwammförmiges, reducirtes Kupfer 60 Vol. Wasserstoffgas, oder, auf Gewichtsverhältnisse berechnet, dass 100 Grm. dieses Kupfers 0,0006 Grm. Wasserstoffgas zu verschlucken vermögen. Lietzenmayer berichtet, dass die zur Stickstoffbestimmung benutzten, im Wasserstoffstrom reducirten Kupferspiralen pro Gramm Kupfer 0,06 bis 0,07 Mgrm. Wasserstoff zurückhalten. Da bei den Bestimmungen nach unserer Vorschrift nur Kupfermengen unter 0,5 Grm. vorkommen, so würde sich, wenn die höchste der angeführten Zahlen zu Grunde gelegt wird, der Fehler im Maximum auf 0,04 Mgrm. beziffern, eine Grösse, die gar nicht in Betracht kommen kann.

Es ist ferner der gewichtsanalytischen Kupfermethode öfters der Vorwurf gemacht worden, sie sei nicht genau, weil das ausgeschiedene Kupferoxydul sich in der Kalilauge allmählich wieder auflöse. Nun ist es zwar richtig, dass beim Zutritt der Luft eine Auflösung des Kupferoxyduls infolge von Oxydation mit der Zeit stattfindet, und es mag vielleicht bei Anwendung von Papierfiltern und bei sehr langsamem Filtriren das Resultat der Analyse dadurch merklich beeinflusst werden. Bei den Asbestfiltern lässt es sich indessen

¹⁾ Chem. Centralbl. 1878, S. 393.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 43.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 306.

sehr leicht so einrichten, dass das Kupferoxydul immer von Flüssigkeit bedeckt, also vom Luftzutritt abgeschlossen ist, und sobald dies der Fall ist, hat man keine Wiederauflösung zu befürchten. Ich habe mich durch den Versuch davon überzeugt, dass man den Kupferoxyduniederschlag 15 Minuten in der alkalischen Flüssigkeit verweilen lassen kann, ohne dass derselbe eine nachweisbare Gewichtsabnahme erleidet.

Die Bestimmung des Kupferoxyduls als metallisches Kupfer ist unbedingt dem bis vor Kurzem allgemein üblichen Verfahren vorzuziehen, nach welchem das Kupferoxydul entweder durch einfaches Glühen oder durch Behandlung mit Salpetersäure oxydirt und als Kupferoxyd gewogen wird. Man erhält hierbei häufig ungenaue Resultate, weil es sehr schwierig ist, eine vollständige Oxydation des Kupferoxyduls zu bewirken. Selbst bei anhaltendem Glühen im Sauerstoffstrom gelingt es, wie ich mich mehrfach habe überzeugen können, bei irgend erheblichen Mengen Kupferoxydul kaum, dasselbe ganz vollständig in Oxyd überzuführen. Wendet man zur Oxydation Salpetersäure an, so erleidet man leicht einen Verlust, einestheils durch Verspritzen, anderntheils nach Soxhlet¹⁾ durch die Eigenschaft des basisch salpetersauren Kupfers bei ca. 200° zu sublimiren.

Bei einigen der im nächsten Abschnitt vorkommenden Zuckerbestimmungen sind an Stelle der Asbestfiltrirröhrchen Papierfilter zur Anwendung gekommen. Dieselben wurden nach dem Trocknen mit dem darauf befindlichen Niederschlag in einen schräg gestellten Platintiegel gebracht und bis zur vollständigen Veraschung geglüht. Das hierbei zum Theil in Kupferoxyd verwandelte Kupferoxydul wurde alsdann durch Einleiten eines trocknen Wasserstoffstromes (vermittelt eines Rose'schen Deckels) bei mässiger Glühhitze zu metallischem Kupfer reducirt und als solches gewogen. Da das Filtrirpapier beim Filtriren der kupferhaltigen Flüssigkeit eine kleine Menge Kupfer zurückhält, die sich durch Auswaschen mit heissem Wasser nicht entfernen lässt, so musste bei den

¹⁾ Chem. Centralbl. 1878, S. 222.

68 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

so gewonnenen Resultaten eine Correctur angebracht werden. Um die Menge des zurückgehaltenen Kupfers zu bestimmen, wurden fünf Controlfilter in derselben Weise wie bei der Zuckerbestimmung mit alkalischer Kupferlösung behandelt, alsdann verascht und im Wasserstoffstrome geglüht. Es ergab sich pro Filter an zurückgehaltenem Kupfer 2 Mgrm., welche bei den mit Benutzung von Papierfiltern ausgeführten Analysen von der Gesamtkupfermenge jedesmal in Abzug gebracht worden sind. Von der Anwendung der Papierfilter ist auch aus anderem Grunde abzurathen; sie sind nämlich häufig nicht dicht genug und lassen dann leicht etwas Kupferoxydul durchlaufen.

Schliesslich sei noch eine Beobachtung, welche Gratama¹⁾ gemacht haben will, angeführt, dass nämlich das Reductionsverhältniss auch eine Veränderung erfahre, wenn man mit verschiedenen Fehling'schen Lösungen, obgleich nach derselben Vorschrift bereitet, arbeitet, dass man mithin für jedes frisch bereitete Quantum Fehling'scher Lösung vor der Verwendung das Reductionsverhältniss bestimmen müsse. Bei den sehr zahlreichen Bestimmungen, welche ich ausgeführt habe, konnte ich indessen niemals eine solche Veränderung wahrnehmen. Es zeigte sich im Gegentheile bei Versuchen mit verschiedenen Lösungen, von denen die eine schon längere Zeit gestanden hatte, während die andere frisch bereitet war, eine sehr befriedigende Uebereinstimmung der erhaltenen Kupfermengen. Da Gratama bei Veröffentlichung seiner Arbeit vermuthlich noch keine Kenntniss von der Abhängigkeit des Reductionsverhältnisses vom relativen Kupferüberschuss hatte, so ist es wahrscheinlich, dass er nicht immer genau dieselben Verhältnisse zwischen Kupfer und Zucker eingehalten hat, und es lässt sich vielleicht hierdurch die von ihm gemachte Beobachtung erklären.

Hieran anschliessend möchte ich noch einige Versuche mit Invertzucker erwähnen, von dem man häufig annimmt, dass er die alkalische Kupferlösung in demselben Verhält-

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1878, S. 155.

niss reducire wie die Dextrose.¹⁾ Vielleicht sind die Versuche geeignet, die Meinungsverschiedenheit über diesen Gegenstand zu erklären.

Um zur Bereitung der Invertzuckerlösung einen chemisch reinen Rohrzucker herzustellen, wurde beste Raffinade des Handels nach Landolt's Verfahren²⁾ unkrystallisirt und das unkrystallisirte Product längere Zeit bei 100° getrocknet und schliesslich mehrere Tage im Vacuum stehen gelassen. Von diesem Zucker wurden 9,5 Grm., entsprechend 10 Grm. Invertzucker, in 100 Ccm. Wasser gelöst, mit 10 Ccm. Salzsäure von 1,128 spec. Gew. versetzt und im Wasserbade bis auf ca. 80° erhitzt. Die invertirte Zuckerlösung wurde mit einer titrirten Lösung von Kaliumcarbonat nahezu vollständig neutralisirt und auf 1 Liter aufgefüllt.

Lässt man 25 Ccm. dieser Lösung, enthaltend 0,2500 Grm. Invertzucker, unter den mehrfach genannten Bedingungen auf 60 Ccm. der alkalischen Kupferflüssigkeit einwirken, so erhält man auffallender Weise viel weniger Kupfer, als nach der Annahme, dass das Reductionsvermögen des Invertzuckers eben so gross ist wie das der Dextrose, erwartet werden müsste. Es wurden folgende Resultate erhalten:

1) 25 Ccm. Invertzuckerlösung = 0,2500 Grm. Invertzucker gaben 0,4455 Grm. Cu.

2) 25 Ccm. Invertzuckerlösung = 0,2500 Grm. Invertzucker gaben 0,4465 Grm. Cu.

3) 25 Ccm. Invertzuckerlösung = 0,2500 Grm. Invertzucker gaben 0,4490 Grm. Cu.

0,2500 Grm. Dextrose liefern aber unter denselben Verhältnissen 0,4630 Grm. Kupfer. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass der Invertzucker eine schwächer reducirende

¹⁾ Gegen alkalische Jodquecksilberlösung verhält sich nach Sachsse der Invertzucker anders als die Dextrose. Während 40 Ccm. der nach Vorschrift bereiteten alkalischen Jodquecksilberlösung durch 0,1342 Grm. Dextrose reducirt werden, sind nur 0,1072 Grm. Invertzucker nöthig, um die gleiche Menge Quecksilberlösung zu reduciren.

²⁾ 2 Theile Zucker werden unter Erwärmen in 1 Theil Wasser gelöst, mit 4 Theilen Alkohol versetzt und der Krystallisation überlassen.

70 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Wirkung ausübt als die Dextrose. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Ursache des scheinbar geringeren Reductions- vermögens ist in einer unvollkommenen Reduction zu suchen. Während ein einmaliges Aufkochen der Dextroselösung mit der alkalischen Kupferflüssigkeit hinreicht, um die Reduction zu bewirken¹⁾, ist es nöthig, die Invertzuckerlösung längere Zeit mit der Kupferlösung zu kochen, um eine vollständige Reduction herbeizuführen. In der nachstehenden Tabelle ist eine Anzahl von Versuchen zusammengestellt, aus welchen ersichtlich ist, wie mit der Dauer des Kochens die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls, resp. des daraus erhaltenen Kupfers allmählich wächst.

Dauer des Kochens.	Invertzucker- lösung.	Invertzucker.	Reducirtes Kupfer.
Einmal aufgekocht.	25 Ccm.	0,2500 Grm.	0,4455 Grm.
„ „	„	„	0,4465 „
„ „	„	„	0,4490 „
2 Minuten gekocht.	„	„	0,4510 „
4 „ „	„	„	0,4535 „
8 „ „	„	„	0,4565 „
10 „ „	„	„	0,4575 „
16 „ „	„	„	0,4585 „
24 „ „	„	„	0,4615 „
32 „ „	„	„	0,4630 „

Es ist also nöthig, die 1proc. Invertzuckerlösung circa $\frac{1}{2}$ Stunde mit der alkalischen Kupferflüssigkeit zu kochen, um dieselbe Menge Kupfer zu erhalten, welche die 1proc.

¹⁾ Ein einmaliges Aufkochen der Dextroselösung mit der alkalischen Kupferflüssigkeit ist vollkommen genügend, denn bei längerem Kochen werden nur noch Spuren von Kupferoxydul abgeschieden. Als z. B. bei einem mit 1proc. Dextroselösung genau nach der Vorschrift ausgeführten Versuche nach dem Abfiltriren des Kupferoxyduls das Filtrat noch eine halbe Stunde lang gekocht wurde, schied sich nur eine sehr geringe Menge Kupferoxydul (entspr. 1,5 Mgrm. Kupfer) noch ab, welche wohl eher einer, durch das lange Kochen hervorgerufenen, geringen Selbstreduction der alkalischen Kupferlösung, als einer nachträglichen Einwirkung der Dextrose zuzuschreiben ist.

Dextroselösung liefert. Es ist ferner ersichtlich, dass man je nach der Dauer des Kochens ein verschiedenes Reductions- vermögen für den Invertzucker finden muss. Hierdurch erklärt es sich auch, weshalb Meissl¹⁾, welcher vergleichende Versuche über das Reductionsvermögen von Invertzucker und Dextrose anstellte, für den ersteren ein erheblich geringeres Reductionsvermögen angiebt. Er arbeitete nämlich nach dem S. 53 besprochenen Soxhlet'schen Titrirverfahren, wobei natürlich die Zuckerlösung nur sehr kurze Zeit mit der siedenden Fehling'schen Lösung in Berührung ist. Nach ihm reduciren 0,5 Grm. Invertzucker in 1proc. Lösung 101,4 Ccm. unverdünnte Fehling'sche Lösung und 0,5 Grm. Dextrose unter gleichen Verhältnissen 105,4 Ccm. Fehling'sche Lösung.²⁾ Meissl hat auch in ähnlicher Weise, wie es von Märcker und von mir für die Dextrose geschehen ist, für den Invertzucker eine Gleichung aufgestellt, aus welcher man bei Anwendung des gewichtsanalytischen Verfahrens durch Einsetzen der gefundenen Kupfermenge die entsprechende Invertzuckermenge berechnen kann. Er schreibt hierbei vor, die Zuckerlösung 2 Minuten mit der Fehling'schen Lösung zu kochen. Es erhellt aus dem Vorhergehenden, dass bei dieser kurzen Dauer des Kochens keine vollständige Reduction erreicht werden kann. Deshalb ist jedoch die Methode keineswegs zu verwerfen; sie wird gewiss brauchbare Resultate liefern, wenn bei dem Kochen die vorgeschriebene Zeit immer genau eingehalten wird.

Um dem Einwurf zu begegnen, dass vielleicht das in der Invertzuckerlösung vorhandene Chlorkalium (entstanden durch Neutralisation der Salzsäure mit Kaliumcarbonat) die Ursache der eigenthümlichen Verzögerung der Reduction sei, unternahm ich einen Versuch mit einer Dextroselösung, zu welcher eben so viel Chlorkalium zugesetzt war, wie die zu den obigen Bestimmungen verwendete Invertzuckerlösung

¹⁾ Zeitschr. d. Ver. für d. Rübenz.-Industrie d. deutsch. Reiches, 1879, S. 1034.

²⁾ Bereitet nach Soxhlet's Vorschrift in diesem Journ. **21**, 228.

72 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

enthielt. Ich liess 25 Ccm. Dextroselösung, enthaltend 0,2500 Grm. Dextrose und 0,1300 Grm. Chlorkalium auf 60 Ccm. der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten alkalischen Kupferlösung unter einmaligem Aufkochen einwirken und erhielt 0,4625 Grm. Kupfer. Dies entspricht nach der Tabelle 0,2496 Grm. Dextrose. Es geht daraus hervor, dass das Chlorkalium nicht störend, resp. verzögernd auf die Reduction eingewirkt hat, und es muss daher nothwendiger Weise die Verzögerung der Reduction der im Invertzucker vorhandenen Lävulose zugeschrieben werden.

Diese Eigenschaft kommt übrigens durchaus nicht der Lävulose allein zu. Es ist bereits von Soxhlet¹⁾ und von Rodewald und Tollens²⁾ darauf aufmerksam gemacht worden, dass bei Milchzuckerbestimmungen ein längeres Kochen erforderlich ist, um eine vollständige Reduction zu bewirken. Rodewald und Tollens halten ein 4 Minuten langes Kochen für ausreichend, während nach Soxhlet 6 Minuten lang gekocht werden soll. Ich habe mich gleichfalls mit dem Reductionsvermögen des Milchzuckers beschäftigt und will an dieser Stelle nur bemerken, dass ich die von Soxhlet und von Rodewald und Tollens gemachte Beobachtung bestätigt gefunden habe.

Es sei mir gestattet, hier noch eines Versuches über die reducirende Wirkung der Lactose Erwähnung zu thun, zu welchem ich durch die mannichfachen Analogieen, welche bei der Inversion des Rohrzuckers und bei der Spaltung des Milchzuckers beobachtet werden, veranlasst wurde. Ich vermuthete, dass die Lactose, welche bei der Spaltung des Milchzuckers neben Dextrose entsteht, ebenso wie die Lävulose die Eigenschaft der verzögerten Reduction zeigen werde. Die Vermuthung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt. Es scheint, dass die Lactose ebenso viel Kupferoxyd zu reduciren vermag wie die Dextrose, vorausgesetzt, dass das Kochen lange genug fortgesetzt wird. Bei einmaligem Aufkochen und Einhaltung aller sonstigen Be-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1878, S. 236.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2076.

dingungen ergaben nämlich 0,2500 Grm. Lactose in 1proc. Lösung im Mittel 0,4365 Grm. Kupfer, bei halbstündigem Kochen dagegen 0,4495 Grm. Kupfer. Die letztere Zahl kommt der Kupfermenge, welche unter denselben Verhältnissen von Dextrose geliefert wird (0,4630 Grm.), ziemlich nahe, und es ist wahrscheinlich, dass sie sich bei längerem Kochen derselben noch mehr nähern wird. Die mitgetheilte Beobachtung widerspricht allerdings der Angabe von Fudakowsky¹⁾, nach welcher das Reductionsvermögen der Lactose (von ihm Galactose genannt) nur $\frac{4}{5}$ so gross sein soll wie das der Dextrose.

Einfluss des Dextrins auf die Resultate der Zuckerbestimmungen.

Da bei den Verzuckerungsversuchen der Stärke in vielen Fällen erhebliche Mengen von Dextrin neben dem Zucker vorhanden sind, so war es mir von Interesse, das Dextrin auf sein Verhalten gegen alkalische Kupferlösung zu prüfen. Wenn man die zahlreichen, hierauf bezüglichen Angaben, welche sich in der Literatur vorfinden, mit einander vergleicht, so ist es schwer, sich daraus ein richtiges Urtheil zu bilden. Es finden sich bei den verschiedenen Forschern die widersprechendsten Ansichten über die reducirende Wirkung des Dextrins. Die einen schreiben dem Dextrin selbst ein grösseres oder geringeres Reductionsvermögen zu, während die anderen diese Eigenschaft durch einen geringen Zuckergehalt erklären wollen und dem reinen Dextrin jedes Reductionsvermögen absprechen.

Zuerst hat Trommer²⁾ (1841) die Fähigkeit des Dextrins, Kupferlösung zu reduciren, beobachtet. Dem widerspricht jedoch Fürstenberg³⁾ (1844), welcher mit der bestimmten Behauptung hervortritt, dass dasselbe nicht reducire. Mulder⁴⁾ (1858) spricht von 3 Dextrinen, welche

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1069.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **39**, 360.

³⁾ Das. **52**, 417.

⁴⁾ Mulder, „Chemie des Bieres“, 1858.

74 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

sämmtlich bei längerem Erhitzen mit Fehling'scher Lösung Kupferoxyd reducirten. Aehnliches berichtet Delffs¹⁾ (1860) von seinem Amylogen (erhalten durch Zerreiben der Stärke mit kaltem Wasser). 1863 giebt Kemper²⁾ an, dass concentrirte Dextrinlösungen Kupferoxyd reduciren, dagegen verdünnte nicht. 1865 berichtet Musculus³⁾, dass das von ihm dargestellte wahre Dextrin nicht reducire. Rumpf und Heinzerling⁴⁾ (1870) haben käufliche Dextrine untersucht und gefunden, dass dieselben Fehling'sche Lösung reducirten, und zwar um so stärker, je länger sie kochten. Brücke⁵⁾ (1872) theilt mit, dass die Dextrine, welche er erhielt, keine reducirende Wirkung besaßen. O'Sullivan⁶⁾ (1876) ist wieder entgegengesetzter Meinung. Nach ihm wird reines Dextrin, allerdings nur in sehr geringem Mäasse, von Fehling'scher Lösung angegriffen. Ausführlichere Versuche sind von W. Nägeli⁷⁾ (1874) angestellt worden. Derselbe prüfte 3 verschiedene, von ihm dargestellte Dextrine und fand, dass je 100 Theile dieser Dextrine ebenso viel Kupferoxyd reducirten wie 6,85, 5,18 und 13,9 Theile Traubenzucker. Es ist aber zu berücksichtigen, dass Nägeli die Bestimmungen nach dem Fehling'schen Titirverfahren ausführte, dass mithin das Dextrin längere Zeit mit der kochenden Fehling'schen Lösung in Berührung war. Märcker⁸⁾ kommt im Verlauf einer Untersuchung über die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung der Diastase auf Stärke zu dem Schluss, dass das Dextrin als solches die Fehling'sche Lösung nicht reducirt. In einer neueren Arbeit constatiren Musculus und Gruber⁹⁾ (1878) ein Reductionsvermögen

¹⁾ Pogg. Ann. **109**, 648.

²⁾ Arch. Pharm. **115**, 250.

³⁾ Ann. chim. phys. [4] **6**, 177.

⁴⁾ Zeitschr. anal. Chem. **9**, 358.

⁵⁾ Sitzungsber. Wien. Acad. **65**, 3. Abth.

⁶⁾ Journ. Chem. Society, August 1876.

⁷⁾ W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe etc., 1874.

⁸⁾ Märcker, Unters. auf d. Geb. d. Agriculturchem. u. Spiritusfabr. etc., 1877, S. 292.

⁹⁾ Compt. rend. **86**, 1459.

der Dextrine. Sie geben hierfür folgende Zahlen (das Reductionsvermögen des Traubenzuckers = 100 gesetzt). 1) Lösliches Stärkemehl (amidon soluble): Reductionsvermögen = 6; 2) Achroodextrin α : Reductionsvermögen = 12; 3) Achroodextrin β : Reductionsvermögen = 12; 4) Achroodextrin γ : Reductionsvermögen = 28. In der neuesten, über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeit von Herzfeld¹⁾ (1879) werden Versuche angeführt, welche es allerdings sehr wahrscheinlich machen, dass in der That den Dextrinen die Eigenschaft zukommt, Fehling'sche Lösung in geringem Grade zu reduciren. Diese Eigenschaft soll ihnen jedoch nach Herzfeld erst durch einen Bestandtheil der Fehling'schen Lösung, nämlich durch das Alkali, ertheilt werden. Er schliesst dies daraus, dass seine Dextrine auf eine neutrale Kupferlösung (Auflösung von basisch kohlensaurem Kupfer in Seignettesalzlösung) vollständig wirkungslos blieben, während sie die alkalische Kupferlösung reducirten. Um das Reductionsvermögen seines Erythro- und Achroodextrins zu bestimmen, behandelte er sie mit Fehling'scher Lösung unter Einhaltung der Bedingungen, wie sie die von Märcker²⁾ angegebene Methode der Traubenzuckerbestimmung vorschreibt (das Flüssigkeitsgemisch verbleibt hiernach 20 Minuten im siedenden Wasserbade). Er fand, dass 100 Theile Erythroextrin ebenso stark reducirend wirkten, wie 2,51 Theile Traubenzucker und 100 Theile Achroodextrin wie 2,98 Theile Traubenzucker. Der Unterschied in dem Reductionsvermögen beider Dextrine wäre demnach sehr gering. Zum Beweis ihrer Reinheit führt Herzfeld an, dass sie nach viermaligem Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol keine Abnahme des Reductionsvermögens zeigten, und dass ihre Acetylverbindungen, welche in heissem Wasser ganz unlöslich sind, an dasselbe keine Spur von Acetylmaltose (löslich in warmem Wasser) abgaben.

Unter Berücksichtigung aller dieser Versuche möchte ich doch die Annahme für geboten erachten, dass die Dex-

¹⁾ Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 1879, No. 10 u. 11.

²⁾ Chem. Centralbl. 1878, S. 584.

76 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

trine ein geringes Reductionsvermögen besitzen, welches sich mit der Dauer des Kochens vergrössert. Die Resultate der im weiteren Verlaufe dieser Arbeit vorkommenden Zuckerbestimmungen neben Dextrin werden hierdurch aber nur wenig beeinflusst, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Ich bestimmte das Reductionsvermögen eines Erythro-dextrins¹⁾, welches Herr Prof. Märcker so gütig war, mir zur Verfügung zu stellen. Es ist dasselbe Erythrodextrin, mit welchem Herzfeld seine Reductionsversuche angestellt hat, und dessen Reinheit durch die oben angeführten Beweise dargethan ist. Ich liess nun das Erythrodextrin unter genauer Einhaltung unserer Versuchsbedingungen (einmaliges Aufkochen etc.) auf die alkalische Kupferflüssigkeit einwirken, und es ergab sich als Resultat von zwei übereinstimmenden Versuchen, dass 100 Theile Erythrodextrin dieselbe reducirende Wirkung besaßen wie 1,3 Theile Traubenzucker. Es ist also, wie vorauszusehen war, das Reductionsvermögen des Erythro-dextrins, nach diesem Verfahren bestimmt, wesentlich geringer, als wie es von Herzfeld nach Märcker's Methode bestimmt wurde. Was das Achroodextrin betrifft, so ist dessen reducirende Wirkung der des Erythro-dextrins

¹⁾ Bezüglich der Darstellung dieses Dextrins ist Folgendes zu bemerken. 500 Grm. Stärke, mit Wasser von 30° zu einem Brei angerührt, werden unter stetem Umrühren in ca. 4 Liter siedendes Wasser eingetragen. Man erhält so einen gleichmässigen Kleister, welcher auf 70° abgekühlt wird. Zu demselben setzt man einen Malzauszug, bereitet durch Extrahiren von 150 Grm. Darmmalz mit $\frac{3}{4}$ Liter Wasser bei 30°, Abfiltriren, Erhitzen auf 70° und abermaliges Filtriren. Man erhält das Gemisch bei etwa 70° und trägt Sorge, dass die Temperatur 80° keinesfalls überschreitet. Sobald bei der Jodreaction die violette Färbung verschwunden ist, und eine rein rothbraune Färbung eintritt, wird die Diastase getödtet, indem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Die resultirende Lösung wird zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und das Erythrodextrin durch Behandeln mit Alkohol ausgefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol wird es gereinigt. Schliesslich ist noch zu beachten, dass im letzten Stadium der Reinigung die Auflösung in kaltem Wasser zu geschehen hat, und dass beim Trocknen eine Temperatur unter 65° einzuhalten ist, um die etwaige Bildung von Spuren von Zucker zu vermeiden.

nahezu gleich. Es ist nun allerdings zu berücksichtigen, dass die in Rede stehenden Dextrine durch Einwirkung von Diastase entstanden sind, und es ist vielleicht nicht ganz richtig, wenn man für die mittelst Schwefelsäure erzeugten Dextrine dieselben Eigenschaften voraussetzt, wie für die ersteren. Es wäre ja denkbar, dass z. B. das durch Diastase erzeugte Erythroextrin sich anders verhält, als das durch Schwefelsäure erhaltene, ebenso wie die bei diesen Methoden als Endproducte resultirenden Zuckerarten verschieden sind. Bis jetzt aber hat ein solches verschiedenes Verhalten mit Sicherheit nicht festgestellt werden können. Musculus beschreibt zwar mittelst Schwefelsäure dargestellte Dextrine von einem auffallend hohen Reductionsvermögen, indessen ist aus seinen Angaben nicht ersichtlich, in welcher Weise dasselbe bestimmt wurde. Er sagt selbst, dass die dafür angegebenen Zahlen nicht genau sind, weil es unmöglich sei, die verschiedenen Dextrine in absoluter Reinheit herzustellen.

Ich glaube sonach die Resultate der in den folgenden Versuchsreihen bei Gegenwart von Dextrin ausgeführten Zuckerbestimmungen als sehr annähernde bezeichnen zu dürfen und als wohl geeignet, um den Verlauf der Verzuckerung zu verfolgen.

Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen.

Das ausserordentlich interessante chemische Verhalten der Stärke hat schon frühzeitig die Chemiker veranlasst, dieselbe in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Nachdem Kirchhoff in St. Petersburg zu Anfang dieses Jahrhunderts (1811) die Entdeckung gemacht hatte, dass die Stärke durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt werde, war es hauptsächlich diese Reaction, welche viele Chemiker beschäftigte. Mit welch' grossem Interesse diese Versuche aufgenommen und bis auf heute fortgeführt worden sind, ergiebt sich aus einer Notiz von Brown und Heron¹⁾, nach

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **199**, 165.

78 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

denen über diesen Gegenstand und über das sonstige chemische und physikalische Verhalten der Stärke nicht weniger als ca. 400 Arbeiten in der chemischen Literatur zu finden sind.

Wenn ich es nun dennoch unternehme, die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Stärke von Neuem zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen, so geschieht dies hauptsächlich deshalb, weil von der Einwirkung bei Temperaturen über 100° ein besonders günstiger und schneller Verlauf der Verzuckerung zu erwarten ist. Es ist für die Praxis von Wesenheit, die Verzuckerung so viel als möglich zu beschleunigen, weil bei längerem Erhitzen unter Braunfärbung sich humusartige Zersetzungsproducte bilden, welche mit der Verlängerung der Einwirkungsdauer zunehmen und die Güte des resultirenden Traubenzuckers sehr beeinträchtigen. Eine Beschleunigung der Verzuckerung lässt sich bis zu einem gewissen Grade dadurch erzielen, dass man die zu verwendende Säure concentrirter nimmt. Allein auch hierbei ist sehr bald eine Grenze erreicht, welche nicht überschritten werden darf. So ist es nicht rathlich, eine Säure anzuwenden, welche mehr als 2 pCt. H_2SO_4 enthält, weil sonst gleichfalls gefärbte Zersetzungsproducte auftreten. Man benutzt in der Stärkezuckerfabrikation meist eine 1—2proc. Säure und pflegt die Dauer des Kochens nicht über 6 Stunden auszudehnen. Diese Einwirkungsdauer ist jedoch keineswegs hinreichend, um eine vollständige Verzuckerung zu bewirken. Zum Beweise hierfür sei auf die Eingangs mitgetheilten Analysen der käuflichen Stärkezuckersorten verwiesen, aus denen hervorgeht, dass der Stärkezucker des Handels nur etwa 65 pCt. reinen Traubenzucker im Durchschnitt enthält. Da die angegebene Concentration und Einwirkungsdauer nicht viel überschritten werden darf, ohne dem Producte zu schaden, so ist überhaupt nicht zu erwarten, dass nach dem bisher üblichen Verfahren jemals ein reines Präparat hergestellt werden wird. Es hat sich nun aber gezeigt, dass sich bei Anwendung von Druck, resp. von Temperaturen über Siedehitze, schon bei verhältnissmässig kurzer Einwirkungsdauer eine ziemlich vollständige Verzuckerung

erreichen lässt, und es ist der Zweck der folgenden Versuche, nachzuweisen, wie hierbei durch die Erhöhung der Temperatur und der Concentration der Säure und durch Verlängerung der Einwirkungsdauer die Verzuckerung befördert wird.

Zu den Untersuchungen wurde die gewöhnliche, käufliche Kartoffelstärke benutzt. Da die bei den Verzuckerungsversuchen resultirenden Zuckermengen mit den angewandten Stärkemengen verglichen werden sollten, so musste zunächst eine Analyse dieser Stärke vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde der Aschengehalt, der Gehalt an reinem Stärkemehl und der bei der Verzuckerung ungelöst bleibende, grösstentheils aus Zellmembranen bestehende Rückstand ermittelt. Die Bestimmung der Asche geschah in der Weise, dass eine grössere Portion lufttrockne Stärke in einer Platinschale vorsichtig verkohlt und dann in der Muffel bis zur vollständigen Veraschung geglüht wurde. Die Veraschung der kleineren Stärkeportionen fand im Platintiegel über dem Gebläse statt. Gleichzeitig mit der zur Analyse abgewogenen Menge lufttrockner Stärke wurde eine andere Probe abgewogen, in welcher der Wassergehalt bestimmt wurde. Das Resultat wurde schliesslich auf wasserfreie Substanz berechnet.

Aschenbestimmung. I. 63,35 Grm. lufttr. Stärke = 52,64 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,49 Grm. Asche = 0,9 pCt.

II. 3,3740 Grm. lufttr. Stärke = 2,8038 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0240 Grm. Asche = 0,9 pCt.

III. 5,1145 Grm. lufttr. Stärke = 4,3269 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0385 Grm. Asche = 0,9 pCt.

IV. 3,0480 Grm. lufttr. Stärke = 2,5786 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0240 Grm. Asche = 0,9 pCt.

Zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wurde eine abgewogene Menge lufttrockne Stärke nach dem gleich zu beschreibenden Verfahren verzuckert und der nach beendigter Einwirkung verbleibende Rückstand in einem Asbestfiltrirröhrchen gesammelt. Die Resultate beziehen sich auf wasserfreie Substanz.

80 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Bestimmung des unlöslichen Rückstandes. I. 2,4875 Grm. lufttr. Stärke = 2,0572 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0055 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,3 pCt.

II. 3,2005 Grm. lufttr. Stärke = 2,6468 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0075 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,3 pCt.

Das Stärkemehl des Handels ist ein ziemlich reines Product. Man wird daher kaum einen Fehler begehen, wenn man das nach Abzug der Asche und des unlöslichen Rückstandes Uebrigbleibende, nachdem man sich von der Abwesenheit stickstoffhaltiger Substanzen überzeugt hat, als reines Stärkemehl anspricht. Ich zog es jedoch vor, den Gehalt der in Rede stehenden Kartoffelstärke an reinem Stärkemehl direct zu bestimmen, und bediente mich hierzu der von Sachsse¹⁾ angegebenen Verzuckerungsmethode. In etwas wich ich von Sachsse's Vorschrift ab, indem ich nämlich nicht wasserfreie, sondern lufttrockne Stärke zur Analyse verwendete und in einer gleichzeitig genommenen Probe den Wassergehalt ermittelte. Bei der ausserordentlich grossen Neigung der wasserfreien Stärke, Feuchtigkeit anzuziehen, muss durchaus davon abgerathen werden, mit der wasserfreien Substanz zu operiren. Als Verzuckerungsflüssigkeit schreibt Sachsse eine Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 vor. Die Analyse wird nun folgendermaassen ausgeführt. Ungefähr 3 Grm. lufttrockne Stärke werden in einen Kolben gespült und mit etwa 200 Ccm. Wasser und mit 20 Ccm. Salzsäure versetzt. Der Kolben wird in ein siedendes Wasserbad gebracht und 3 Stunden lang darin erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Verzuckerung beendet. Die resultirende Zuckerlösung ist etwas getrübt durch den darin suspendirten unlöslichen Rückstand, dessen Bestimmung schon im Vorhergehenden besprochen wurde. Die Flüssigkeit wird nun mit Kalilauge fast vollständig neutralisirt (ein Alkaliswerden ist zu vermeiden) und zu einem gewissen Volum, z. B. zu 500 Ccm., aufgefüllt. Von dieser ca. $\frac{1}{2}$ proc. Zuckerlösung wurden, nachdem sie filtrirt war, je 25 Ccm. unter Befolgung der im ersten Abschnitt beschriebenen Methode zur Zuckerbestimmung entnommen und der gefundene

¹⁾ Chem. Centralbl. 1877, S. 732.

von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl etc. 81

Zucker auf Stärke umgerechnet. (100 Theile $C_6H_{12}O_6 = 90$ Theile $C_6H_{10}O_5$).

Bei der Ermittlung des Wassergehaltes begegnet man einigen Schwierigkeiten. Die gewöhnliche Art des Trocknens bei 100 bis 110° im Luftbade ist nicht ausreichend, um alles Wasser zu entfernen; bei weiterem Erhitzen auf höhere Temperatur geht noch Wasser weg. Ich führte deshalb die Wasserbestimmungen so aus, dass ich die lufttrockne Stärke in Liebig'schen Röhren im Wasserstoffstrome entweder bei 115 bis 120° im Luftbad oder bei 114° im Chlorammoniumbad bis zum constanten Gewicht erhitzte.¹⁾ Vor jeder Wägung wurde der Wasserstoff durch trockne Luft verdrängt. Bei vergleichenden Trockenbestimmungen nach der gewöhnlichen Methode und nach der eben beschriebenen ergab sich, dass im letzteren Falle ungefähr 1 pCt. Trockensubstanz weniger als im ersteren gefunden wird. Eine ähnliche Beobachtung machte auch Maschke.²⁾ Als er 5 Grm. Stärkemehl 2 Tage bei 100° trocknete und nachher noch 1 Stunde bei 150° erhitzte, erhielt er noch eine Gewichtsabnahme von 1 pCt.

Die Stärkebestimmungen ergaben folgende Resultate (zur besseren Uebersicht sind die Trockenbestimmungen beigefügt worden).

Stärkebestimmung: I. (7,2010 Grm. lufttr. Stärke = 5,9630 Grm. wasserfr. Substanz = 82,8 pCt. wasserfr.) 3,8105 Grm. lufttr. Stärke = 3,1551 Grm. wasserfr. Substanz verzuckert und zu 500 Ccm. aufgefüllt. 25 Ccm. hiervon gaben 0,3305 Grm. Kupfer = 0,1734 Grm. Zucker = 0,1561 Grm. Stärke = 98,9 pCt.

II. (5,4755 Grm. lufttr. Stärke = 4,5285 Grm. wasserfr. Substanz = 82,7 pCt. wasserfr.) 3,2005 Grm. lufttr. Stärke = 2,6468 Grm. wasserfr. Substanz verzuckert und zu 500 Ccm. aufgefüllt. 25 Ccm. hiervon ergaben 0,2785 Grm. Kupfer = 0,1447 Grm. Zucker = 0,1302 Grm. Stärke = 98,4 pCt.

III. (12,4340 Grm. lufttr. Stärke = 10,3400 Grm. wasserfr. Substanz = 83,2 pCt. wasserfr.) 2,9250 Grm. lufttr. Stärke = 2,4336 Grm. wasserfr. Substanz verzuckert und zu 400 Ccm. aufgefüllt. 25 Ccm. hiervon gaben 0,3185 Grm. Kupfer = 0,1667 Grm. Zucker = 0,1500 Grm. Stärke = 98,6 pCt.

¹⁾ Abbildung eines hierzu geeigneten Apparates s. Muspratt's theor. prakt. u. anal. Chem. 3. Aufl., 7, 1755.

²⁾ Dies. Journ. 61, 1.

82 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Es wurde sonach in der von mir verwendeten Kartoffelstärke im Mittel 98,6 pCt. reines Stärkemehl gefunden. Zieht man den Aschengehalt und den unlöslichen Rückstand mit in Betracht, so ergibt sich als Zusammensetzung dieser Stärke im wasserfreien Zustande:

Reines Stärkemehl	98,6 pCt.
Asche	0,9 „
Unlöslicher Rückstand	0,3 „
	<hr/> 99,8

Ich habe nun 3 Versuchsreihen ausgeführt, indem ich die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäuren von verschiedener Concentration bei 100°, bei 108° und bei 114° untersuchte. Die in jeder Versuchsreihe zur Verwendung gelangten Säuren waren 0,1procentig, 0,2procentig, 0,5procentig und 1procentig. Sie waren nach Gewichtsprocenten hergestellt. Es wurde also z. B. 1 Kg. der 1procentigen Säure durch Vermischen von 10 Grm. concentrirter, chemisch reiner Schwefelsäure mit 990 Grm. destillirtem Wasser bereitet.

Die Einwirkung wurde in Lintner'schen Druckflaschen¹⁾ von etwa 100 Ccm. Capacität vorgenommen. Dieselben sind aus sehr starkem, gut gekühlten Glase hergestellt und können durch eine abgeschliffene Glasplatte, welche auf den ebenfalls abgeschliffenen Rand des Flaschenhalses passt, verschlossen werden. Um einen möglichst dichten Verschluss zu erzielen, wird zwischen den abgeschliffenen Rand und die Glasplatte ein Kautschuckscheibchen eingefügt. Wenn die Flasche beschickt ist, wird sie in ein messingenes Gestell gesetzt, welches gestattet, durch Anziehen einer Schraube die Verschlussplatte beliebig fest gegen den Flaschenrand anzudrücken. Bei jedem Versuche wurde eine genau abgewogene, ungefähr 10 Grm. wasserfreier Stärke entsprechende Menge lufttrockne Stärke in die Druckflasche gebracht und und mit genau 50 Ccm. der verdünnten Säure übergossen. Die Flasche wurde dann in der vorstehend beschriebenen Weise verschlossen und bei der betreffenden Temperatur

¹⁾ Abbildung s. Muspratt's theor. prakt. u. anal. Chem. 3. Aufl., 6, 792.

erhitzt. Nach beendigter Einwirkung wurde der Inhalt in eine Literflasche gespült, behufs Neutralisation mit einem Ueberschuss von Bariumcarbonat versetzt und die Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt. Alsdann wurde die Lösung schnell durch ein grosses Faltenfilter filtrirt und von dem Filtrat ein aliquoter Theil, und zwar jedesmal 25 Ccm., zur Zuckerbestimmung genommen. Die Zuckerbestimmungen sind alle unter Einhaltung der bekannten Versuchsbedingungen und mit Benutzung der Tabelle S. 63 ausgeführt worden.

Ausser der Bestimmung des gebildeten Zuckerquantums hat man noch zwei charakteristische Reactionen, welche einen gewissen Aufschluss über den Stand der Umwandlung zu geben vermögen, nämlich die Jodreaction und die Alkoholreaction. Beide Reactionen sind mit derselben Flüssigkeit, von welcher die Proben zur Zuckerbestimmung entnommen wurden, in den meisten Fällen ausgeführt worden, und es ist das Ergebniss derselben dem betreffenden Versuch beigefügt worden. Die Jodreaction ist namentlich geeignet, die Dextrinbildung zu verfolgen. Während die unveränderte Stärke und ihre Modification, die sog. lösliche Stärke, von Jod rein blau und bei Gegenwart von Erythroextrin violett gefärbt werden, zeigt das Erythroextrin für sich auf Zusatz von Jod eine rothe bis rothbraune Färbung, deren Verschwinden die Abwesenheit des Erythroextrins, resp. dessen Umwandlung in Achroodextrin erkennen lässt. Die Alkoholreaction ist weniger charakteristisch. Sie besteht in einer Fällung oder Trübung, welche auf Zusatz von Alkohol zu der dextrinhaltigen Flüssigkeit erscheint und das Vorhandensein von in Alkohol unlöslichen Dextrinen anzeigt. Bisweilen entsteht an der Berührungsstelle der wässrigen und der alkoholischen Flüssigkeitsschicht eine Trübung, welche beim Umschütteln wieder verschwindet. In einem solchen Falle wird die Alkoholreaction als nicht eingetreten bezeichnet werden. Es muss noch bemerkt werden, dass zur Beobachtung der Reaction die zu prüfende Flüssigkeit immer mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt wurde. — Ich gehe nun zur Beschreibung der bei einer Temperatur von 100° unternommenen Versuche über.

84 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Einwirkung bei 100°.

Die Erhitzung der Druckflaschen wurde im siedenden Wasserbade bewirkt. Die Flaschen mussten jedoch, um ein Zerspringen zu verhüten, kalt angesetzt werden, und es dauerte alsdann ca. 30 Minuten, bis die Siedetemperatur erreicht war. Erst von diesem Zeitpunkt an wurde die Einwirkungsdauer gerechnet. Während der 30 Minuten, welche vom Ansetzen der Flaschen bis zum Beginn des Kochens vergingen, ist die Einwirkung übrigens so gering, dass sie unbedenklich vernachlässigt werden kann. Zu jedem Versuche wurde, um eine sichere Vergleichung der Versuchsergebnisse zu ermöglichen, ungefähr dieselbe Menge lufttrockne Stärke genommen, und zwar wurde, wie schon erwähnt, das Quantum so gewählt, dass es sehr annähernd 10 Grm. wasserfreier Stärke entsprach. Die letztere enthält nach dem Ergebniss der Analyse nur 98,6 pCt. reine Stärke; es ist deshalb die in jedem einzelnen Versuche zur Anwendung gekommene Menge wasserfreie Stärke noch auf reine Stärke umgerechnet worden, so dass das Versuchsergebniss angiebt, wie viel Procent der angewandten wasserfreien und reinen Stärke verzuckert worden sind. Mithin müsste bei einer vollständigen Umwandlung ein Versuchsergebniss von 100 pCt. erhalten werden. Zur Controle wurde in der Regel neben jedem Versuch ein Parallelversuch unter gleichen Bedingungen ausgeführt.

Die Versuche sind in den nachstehenden Tabellen derartig angeordnet, dass in den Rubriken 2 bis 5 die angewandten Mengen lufttrockner Stärke, umgerechnet auf wasserfreie und auf reine Stärke, und die Einwirkungsdauer angegeben sind. In den drei folgenden Rubriken finden sich die bei den Zuckerbestimmungen erhaltenen Kupfermengen, umgerechnet auf Traubenzucker und auf Stärke. Die Resultate der Zuckerbestimmungen geben den Zuckergehalt in 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgefüllten Reactionsproductes an, und es muss deshalb, um die ganze Stärkemenge, welche verzuckert ist, zu bestimmen, die in Rubrik 8 angegebene Stärkemenge mit 40 multiplicirt werden. Die hierdurch erhaltene Zahl

ist nicht mit in die Tabelle aufgenommen, sondern es ist in der folgenden Rubrik (9) sofort die daraus nach Procenten berechnete Menge der verzuckerten Stärke eingetragen worden. Aus den procentischen Resultaten der Parallelversuche ist schliesslich das Mittel gezogen und als eigentliches Versuchsresultat in Rubrik 10 angeführt worden.

Tabelle I.

Einwirkung der 0,1procentigen Säure bei 100°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Versuchsnummer.	Angew. luftfr. Stärke.	= wfr. Stärke.	= reine Stärke.	Einwirk.-Dauer.	³⁵ Grm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	= Trauben-zucker.	= Stärke.	Verzuckert Stärke.	Verzuckert Stärke im Mittel.	Jodreaction.	Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	10,9500	8,8914	8,7669	1	Spur	—	—	—	} Spur	blau	Trü- bung
	10,8835	8,8374	8,7102	1	„	—	—	—			
2	11,0360	8,9612	8,8357	2	0,0115	0,0069	0,0062	2,8	} 2,7	„	„
	10,9550	8,8955	8,7709	2	0,0100	0,0061	0,0055	2,5			
3	11,2120	9,1041	8,9767	4	0,0285	0,0153	0,0138	6,1	} 6,4	„	„
	11,1305	9,0380	8,9114	4	0,0305	0,0163	0,0147	6,6			
4	11,0150	8,9442	8,8190	6	0,0420	0,0219	0,0197	8,9	} 8,7	violett	„
	10,9890	8,9231	8,7981	6	0,0400	0,0209	0,0188	8,5			
5	11,2590	9,1423	9,0143	12	0,0810	0,0413	0,0372	16,5	} 16,8	roth	„
	11,0565	8,9779	8,8522	12	0,0825	0,0421	0,0379	17,1			
6	12,1215	9,8669	9,7288	16	0,1190	0,0606	0,0545	22,4	} 22,0	„	„
	12,4215	10,1111	9,9695	16	0,1170	0,0596	0,0532	21,5			

Tabelle II.

Einwirkung der 0,2procentigen Säure bei 100°.

1	11,8725	9,6642	9,5289	2	0,0285	0,0153	0,0138	5,8	} 5,5	blau	Trü- bung
	11,9365	9,7163	9,5803	2	0,0255	0,0138	0,0124	5,2			
2	12,2415	9,9646	9,8251	4	0,0510	0,0264	0,0238	9,7	} 9,7	violett	„
	12,2010	9,9316	9,7926	4	0,0510	0,0264	0,0238	9,7			
3	12,1205	9,8782	9,7399	6	0,0840	0,0428	0,0385	15,8	15,8	roth	„
4	12,3090	10,0318	9,8914	12	0,1565	0,0799	0,0719	29,1	29,1	schwach roth	„

86 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Tabelle III. Einwirkung der 0,5procentigen Säure bei 100°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Versuchsnummer.	Angew. luftfr. Stärke.	= wfr. Stärke.	= reine Stärke.	Einwirk.-Dauer.	25 Ccm. des zu 1 Liter aufget. Reactionsprod. gaben Kupfer.	= Trauben-zucker.	= Stärke.	Verzuckert Stärke.	Verzuckert Stärke im Mittel.	Jodreaction.	Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	12,0840	9,8364	9,6987	1	0,0360	0,0189	0,0170	7,0	6,8	violett	Trübg.
	12,4335	10,1209	9,9792	1	0,0340	0,0180	0,0162	6,5			
2	12,0270	9,7900	9,6529	2	0,0745	0,0381	0,0343	14,2	14,1	roth	"
	12,4290	10,1172	9,9756	2	0,0760	0,0388	0,0349	14,0			
3	12,3415	10,0460	9,9053	4	0,1500	0,0765	0,0689	27,8	27,8	schwach roth	"
	12,3005	10,0126	9,8724	4	0,1490	0,0760	0,0684	27,7			
4	12,3515	10,0665	9,9255	6	0,2235	0,1151	0,1036	41,8	41,9	keine Färbg.	keine Trübg.
	12,2795	10,0078	9,8677	6	0,2230	0,1148	0,1033	41,9			
5	12,2100	9,9634	9,8239	7 1/2	0,2660	0,1378	0,1240	50,5	50,3	"	"
	12,2250	9,9756	9,8359	7 1/2	0,2635	0,1365	0,1229	50,0			
6	12,2965	10,0216	9,8813	9	0,3055	0,1596	0,1436	58,1	58,1	"	"
7	12,2825	10,0102	9,8701	12	0,3760	0,1991	0,1792	72,6	72,5	"	"
	12,1170	9,8754	9,7371	12	0,3695	0,1954	0,1759	72,3			
8	12,1470	9,9120	9,7732	14	0,4010	0,2135	0,1922	78,7	79,7	"	"
	12,1430	9,9087	9,7700	14	0,4105	0,2190	0,1971	80,7			
9	12,1335	9,9009	9,7623	16	0,4150	0,2216	0,1994	81,7	81,7	"	"

Tabelle IV. Einwirkung der 1procentigen Säure bei 100°.

1	12,1070	9,8672	9,7291	1	0,0835	0,0426	0,0383	15,7	16,1	roth	Trübg.
	12,1970	9,9406	9,8014	1	0,0880	0,0449	0,0404	16,5			
2	12,3200	10,0408	9,9002	2	0,1670	0,0853	0,0768	31,0	29,8	schwach roth	keine Trübg.
	12,2585	9,9907	9,8508	2	0,1530	0,0781	0,0703	28,5			
3	12,1950	9,9511	9,8118	3	0,2570	0,1330	0,1197	48,8	48,7	keine Färbg.	"
	12,1745	9,9344	9,7953	3	0,2555	0,1322	0,1190	48,6			
4	12,2420	9,9772	9,8375	4	0,3000	0,1565	0,1409	57,3	57,8	"	"
	12,1955	9,9393	9,8002	4	0,3040	0,1587	0,1428	58,3			
5	12,1800	9,9389	9,7997	5	0,3300	0,1731	0,1558	63,6	63,6	"	"
6	12,2820	10,0098	9,8697	6	0,3640	0,1923	0,1731	70,2	70,2	"	"
7	12,2010	9,9560	9,8166	8	0,3990	0,2123	0,1911	77,9	79,7	"	"
	12,1990	9,9544	9,8150	8	0,4160	0,2222	0,2000	81,5			
8	12,1465	9,9115	9,7728	10	0,4200	0,2245	0,2021	82,7	84,1	"	"
	12,1425	9,9083	9,7696	10	0,4325	0,2319	0,2087	85,4			

1. Versuchsnummer.	2. Angew. luftfr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Re- actionsprod. gaben Kupfer.	7. = Trauben- zucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
9	12,1295	9,8977	9,7591	12	0,4340	0,2328	0,2095	85,9	86,2	keine Färbg.	keine Trübg.
	12,1560	9,9193	9,7804	12	0,4410	0,2369	0,2132	87,2			
	12,1370	9,9038	9,7651	12	0,4330	0,2322	0,2090	85,6			
10	12,1460	9,9111	9,7724	16	0,4430	0,2381	0,2143	87,7	88,0	"	"
	12,1275	9,8960	9,7575	16	0,4450	0,2393	0,2154	88,3			

Die in den vorstehenden, sowie in den folgenden Tabellen zusammengestellten Resultate sind, um den Verlauf der Verzuckerung, namentlich in seiner Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer, übersichtlicher darzustellen, in ein Coordinatensystem eingetragen worden, so zwar, dass die Abschnitte auf der Abscissenaxe die Einwirkungsdauer in Stunden, die Abschnitte auf der Ordinatenaxe die in diesen Zeiträumen verzuckerten Stärkequantitäten in Procenten ausdrücken. Man erhält so die Curven, welche auf den Tafeln I bis III aufgezeichnet sind.

Die in Tafel I eingetragenen Resultate der Einwirkung der 0,1procentigen Säure lassen erkennen, dass die Verzuckerung mit der Zeit regelmässig fortgeschritten ist. Es ist in 16 Stunden ziemlich genau 8mal so viel Stärke umgesetzt worden wie in 2 Stunden. Die Verbindungslinie der Durchschnittspunkte der Ordinaten und Abscissen ist daher nahezu eine gerade Linie, die nur in dem Resultat der vierstündigen Einwirkung eine kleine Abweichung zeigt. Mit der 0,1procentigen Säure lässt sich (s. Tabelle I) nur eine sehr geringe Verzuckerung erreichen, denn es wurden im Maximum, d. h. bei 16stündiger Einwirkung, bloss 22 pCt. Stärke umgewandelt. Durch die 0,2 proc. Säure kann in gleichen Zeiten fast doppelt so viel Stärke verzuckert werden, und es lässt sich auch hier wieder beobachten, dass innerhalb der Versuchsgrenzen die Verzuckerung proportional der Einwirkungs-

88 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

dauer verläuft. Wesentlich anders gestaltet sich aber der Process bei der Einwirkung der 0,5- und 1proc. Säure. Hier erkennt man (s. Tafel I), dass die directe Proportionalität zwischen Verzuckerung und Einwirkungsdauer nur bis zu einer Umwandlung im Betrage von etwa 50 pCt. stattfindet. Von da ab geschieht die Verzuckerung in jeder folgenden Stunde langsamer. Würde sie regelmässig fortschreiten, so müsste z. B. mittelst der 1proc. Säure die Verzuckerung nach 6 Stunden beendet sein. Der Versuch 6, Tabelle IV zeigt jedoch, dass nach dieser Zeit erst 70,2 pCt. Stärke umgewandelt sind. Selbst nach 16stündiger Einwirkung ist noch keine vollständige Umsetzung eingetreten; es lässt sich im Gegentheil aus dem Verlaufe der immer flacher werdenden Curve erkennen, dass dazu noch eine sehr lange Zeit erforderlich sein würde. Wir werden bei den folgenden Versuchen Gelegenheit haben, die eigenthümliche Verzögerung der Verzuckerung in noch auffälliger Weise zu beobachten.

Einwirkung bei 108°.

Es war ursprünglich beabsichtigt, die Einwirkung bei Temperaturen über 100° im Paraffinbade vorzunehmen. In Anbetracht der Schwierigkeiten indessen, welche die genaue Einhaltung einer constanten Temperatur im Paraffinbade verursachte, wurden Bäder von gesättigten, siedenden Salzlösungen gewählt.

Zum Erhitzen auf eine constante Temperatur zwischen 100 und 110° diente eine siedend gesättigte Kochsalzlösung (Siedep. 108,4°). Durch eine Mariotte'sche Flasche wurde das Wasser in dem Maasse, wie es aus dem Kochsalzbad verdampfte, durch neues ersetzt, jedoch so allmählich, dass dadurch keine bemerkenswerthe Temperaturschwankung entstand. Die Druckflaschen wurden bei allen Versuchen dieser Reihe direct in das siedende Kochsalzbad eingesenkt, nachdem sie vorher durch 5 Minuten langes Erhitzen in einem kleinen Wasserbade auf 80 bis 90° vorgewärmt worden waren. Die Versuchsdauer wurde von dem Augenblick an gerechnet, in welchem die Flaschen in das Kochsalzbad gebracht wurden. Nach einstündigem Aufenthalt in demselben

von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl etc. 89

wurden sie einmal herausgenommen und kräftig geschüttelt, um eine gleichmässige Durchmischung des Inhalts zu erzielen. Die Resultate der bei 108° unternommenen Versuche finden sich in den nachstehenden Tabellen, welche in gleicher Weise wie die vorhergehenden angeordnet sind, zusammengestellt.

Tabelle V.

Einwirkung der 0,1procentigen Säure bei 108°.

1. Versuchsnummer.	2. Angew. lufttr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionprod. gaben Kupfer.	7. = Trauben-zucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	11,7145	9,9222	9,7833	2	0,0405	0,0212	0,0191	7,8	9,4	violett	Trübg.
	12,1855	9,8581	9,7201	2	0,0575	0,0296	0,0266	10,9			
	12,2000	9,8698	9,7316	2	0,0490	0,0254	0,0229	9,4			
2	11,5940	9,8201	9,6826	4	0,0905	0,0462	0,0416	17,2	17,2	roth	„
3	11,5860	9,8133	9,6760	6	0,1350	0,0688	0,0619	25,6	25,6	„	„

Tabelle VI.

Einwirkung der 0,2procentigen Säure bei 108°.

1	11,6830	9,8955	9,7570	2	0,0890	0,0454	0,0409	16,8	16,5	roth	Trübg.
	11,6825	9,8951	9,7565	2	0,0860	0,0439	0,0395	16,2			
2	12,2340	9,8973	9,7587	4	0,1845	0,0945	0,0851	34,9	35,1	schwach roth	keine Trübung
	11,7190	9,8440	9,7061	4	0,1860	0,0952	0,0857	35,3			
3	11,6930	9,9040	9,7653	6	0,2465	0,1274	0,1147	47,0	47,0	keine Färbung	„
4	12,2260	9,8908	9,7524	8	0,3030	0,1582	0,1424	58,4	58,5	„	„
	11,5905	9,8172	9,6797	8	0,3015	0,1574	0,1417	58,6			
	11,6010	9,8260	9,6885	8	0,3010	0,1571	0,1414	58,4			
5	11,6625	9,8782	9,7399	10	0,3460	0,1821	0,1639	67,3	67,4	„	„
	11,6595	9,8756	9,7373	10	0,3470	0,1826	0,1643	67,5			
6	11,6310	9,8515	9,7135	12	0,3760	0,1991	0,1792	73,8	74,3	„	„
	11,6410	9,8599	9,7219	12	0,3810	0,2020	0,1818	74,8			
7	11,7185	9,8435	9,7057	14	0,4070	0,2170	0,1953	80,5	80,5	„	„
8	11,7070	9,9158	9,7770	16	0,4185	0,2236	0,2012	82,3	82,3	„	„

90 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Tabelle VII.

Einwirkung der 0,5procentigen Säure bei 108°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Versuchsnummer.	Angew. luftfr. Stärke.	= wfr. Stärke.	= reine Stärke.	Einwirk.-Dauer.	25 Ccm. des zu 1 Liter aufgeef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	= Trauben-zucker.	= Stärke.	Verzuckert Stärke.	Verzuckert Stärke im Mittel.	Jodreaction.	Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	12,0855	9,8376	9,6999	1	0,1235	0,0629	0,0566	23,3	22,6	roth	Trübg.
	12,0660	9,8217	9,6842	1	0,1150	0,0586	0,0527	21,8			
2	12,1535	9,8930	9,7545	2	0,2295	0,1183	0,1065	43,7	42,5	keine Färbg.	keine Trübg.
	12,1400	9,8820	9,7437	2	0,2175	0,1119	0,1007	41,3			
3	12,1150	9,7646	9,6279	3	0,3020	0,1576	0,1418	58,9	58,1	"	"
	12,1130	9,7631	9,6264	3	0,2940	0,1532	0,1379	57,3			
4	12,1160	9,8624	9,7243	4	0,3740	0,1980	0,1782	73,3	74,7	"	"
	12,1425	9,8840	9,7456	4	0,3880	0,2060	0,1854	76,1			
5	12,0960	9,8461	9,7083	5	0,4155	0,2219	0,1997	82,3	82,5	"	"
	12,1140	9,8608	9,7227	5	0,4180	0,2233	0,2010	82,7			
6	12,2245	9,8530	9,7151	6	0,4270	0,2286	0,2037	84,7	85,5	"	"
	12,2170	9,8469	9,7090	6	0,4340	0,2328	0,2095	86,3			
7	12,2210	9,8501	9,7122	8	0,4435	0,2384	0,2146	88,4	89,9	"	"
	12,2350	9,8614	9,7233	8	0,4580	0,2469	0,2222	91,4			
8	12,1945	9,8288	9,6912	10	0,4565	0,2460	0,2214	91,4	91,6	"	"
	12,1755	9,8134	9,6760	10	0,4575	0,2466	0,2219	91,7			
9	12,2445	9,9058	9,7671	14	0,4780	0,2589	0,2330	95,4	94,5	"	"
	12,2525	9,9123	9,7735	14	0,4710	0,2547	0,2292	93,6			

Tabelle VIII.

Einwirkung der 1procentigen Säure bei 108°.

1	12,1160	9,8624	9,7243	1	0,1940	0,0994	0,0895	36,8	36,6	keine Färbg.	keine Trübg.
	12,1730	9,9084	9,7697	1	0,1925	0,0987	0,0888	36,4			
2	12,1140	9,8608	9,7227	2	0,3555	0,1875	0,1688	69,4	69,4	"	"
3	12,1470	9,8876	9,7492	3	0,4370	0,2345	0,2111	86,6	87,1	"	"
	12,1570	9,8958	9,7573	3	0,4420	0,2375	0,2138	87,6			
4	12,1020	9,8511	9,7132	4	0,4525	0,2437	0,2193	90,3	89,5	"	"
	12,1300	9,8738	9,7356	4	0,4420	0,2375	0,2138	87,8			
	12,1520	9,8917	9,7532	4	0,4540	0,2446	0,2201	90,3			
5	12,1450	9,8860	9,7476	6	0,4610	0,2487	0,2238	91,8	91,3	"	"
	12,1295	9,8735	9,7353	6	0,4555	0,2455	0,2210	90,8			
6	12,2285	9,8606	9,7226	10	0,4685	0,2532	0,2279	93,8	92,8	"	"
	12,2000	9,8332	9,6955	10	0,4580	0,2469	0,2222	91,7			

Die graphische Darstellung des Verzuckerungsprocesses bei der Einwirkung der verdünnten Säuren bei 108° findet sich auf Tafel II. Man sieht auch hier wieder, dass der Process in den ersten Stadien proportional der Zeit verläuft, und zwar bis zu einer Umsetzung von etwa 40 pCt. Die Curven für die 0,5- und 1procentige Säure steigen verhältnissmässig steil an, werden jedoch bald so flach, dass eine vollständige Verzuckerung auch bei dieser höheren Temperatur erst nach sehr langer Zeit möglich erscheint. Es ist bemerkenswerth, wie erheblich die Erhöhung der Temperatur auf die Verzuckerung fördernd einwirkt. Bei einer Vergleichung der entsprechenden Curven auf Tafel I und II findet man, dass die Verzuckerung in dem ersten Stadium, in welchem sie also der Zeit proportional verläuft, bei 108° circa 3mal so gross ist, wie bei 100°.

Einwirkung bei 114°.

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie in der vorhergehenden Versuchsreihe. Als Bad wurde eine heiss gesättigte Chlorammoniumlösung verwendet (Siedep. 114,2°).

Tabelle IX.

Einwirkung der 0,1procentigen Säure bei 114°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Versuchsnummer.	Angew. lufttr. Stärke.	= wfr. Stärke.	= reine Stärke.	Einwirk.-Dauer.	³⁵ Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionprod. gaben Kupfer.	= Traubenzucker.	= Stärke.	Verzuckert Stärke.	Verzuckert Stärke im Mittel.	Jodreaction.	Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	11,7060	9,8681	9,7299	2	0,0590	0,0303	0,0273	11,2	11,9	violett	Trübg.
	11,6860	9,8513	9,7134	2	0,0620	0,0318	0,0286	11,8			
	11,7230	9,8825	9,7441	2	0,0655	0,0336	0,0302	12,4			
	11,7130	9,8740	9,7358	2	0,0645	0,0331	0,0298	12,2			
2	11,7340	9,8918	9,7533	4	0,1230	0,0626	0,0563	23,1	23,1	roth	Trübg.
3	11,7185	9,8787	9,7404	8	0,2425	0,1253	0,1128	46,3	46,3	keine Färbung	keine Trübung

92 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

Tabelle X. Einwirkung der 0,2procentigen Säure bei 114°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Versuchsnummer.	Angew. luftfr. Stärke.	= wfr. Stärke.	= reine Stärke.	Einwirk.-Dauer.	25 Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	= Trauben-zucker.	= Stärke.	Verzuckert Stärke.	Verzuckert Stärke im Mittel.	Jodreaction.	Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	11,7320	9,8901	9,7516	2	0,1925	0,0987	0,0888	36,4	} 34,9	schwach roth	keine Trübg.
	11,7630	9,9164	9,7776	2	0,1770	0,0905	0,0815	33,3			
2	11,7240	9,8834	9,7450	4	0,2855	0,1486	0,1337	54,9	} 54,1	keine Färbg.	"
	11,6875	9,8525	9,7146	4	0,2770	0,1439	0,1295	53,3			
3	11,7210	9,8808	9,7425	8	0,4085	0,2178	0,1960	80,5	80,5	"	"
4	11,7135	9,8745	9,7363	10	0,4440	0,2387	0,2148	88,2	} 86,3	"	"
	11,7405	9,8972	9,7586	10	0,4275	0,2289	0,2060	84,4			
5	11,7180	9,8197	9,6822	16	0,4540	0,2446	0,2201	90,9	90,9	"	"

Tabelle XI. Einwirkung der 0,5procentigen Säure bei 114°.

1	11,7505	9,8469	9,7090	2	0,3840	0,2037	0,1833	75,5	} 75,7	keine Färbg.	keine Trübg.
	11,7615	9,8561	9,7181	2	0,3860	0,2048	0,1843	75,9			
2	11,7880	9,8783	9,7400	3	0,4230	0,2263	0,2037	83,7	} 83,4	"	"
	11,7865	9,8771	9,7388	3	0,4200	0,2245	0,2021	83,0			
3	11,7030	9,8071	9,6698	4	0,4390	0,2357	0,2121	87,7	} 87,1	"	"
	11,7505	9,8469	9,7090	4	0,4345	0,2331	0,2098	86,4			
4	11,7485	9,8452	9,7074	6	0,4530	0,2440	0,2196	90,5	} 90,4	"	"
	11,7540	9,8499	9,7120	6	0,4525	0,2437	0,2193	90,3			
5	11,7045	9,8084	9,6689	8	0,4545	0,2449	0,2204	91,2	} 91,1	"	"
	11,7605	9,8553	9,7173	8	0,4555	0,2455	0,2210	91,0			
6	11,8375	9,8961	9,7575	16	0,4675	0,2526	0,2273	93,2	93,2	"	"

Tabelle XII. Einwirkung der 1procentigen Säure bei 114°.

1	11,7920	9,8817	9,7434	1	0,3610	0,1906	0,1715	70,4	} 70,7	keine Färbg.	keine Trübg.
	11,8130	9,8993	9,7607	1	0,3640	0,1923	0,1731	70,9			
2	11,7925	9,8821	9,7438	2	0,4450	0,2393	0,2154	88,4	} 88,3	"	"
	11,8070	9,8942	9,7557	2	0,4445	0,2390	0,2151	88,2			
3	11,8025	9,8905	9,7520	3	0,4545	0,2449	0,2204	90,4	} 90,3	"	"
	11,8095	9,8964	9,7578	3	0,4540	0,2446	0,2201	90,2			
4	11,7755	9,8678	9,7297	4	0,4565	0,2460	0,2214	91,0	} 90,8	"	"
	11,7925	9,8821	9,7437	4	0,4550	0,2452	0,2207	90,6			
5	11,8105	9,8500	9,7121	8	0,4635	0,2502	0,2252	92,7	92,7	"	"
6	11,8210	9,8587	9,7207	16	0,4575	0,2466	0,2219	91,3	91,3	"	"

Bei dieser Temperatur geht die Umwandlung im ersten Stadium der Einwirkung wieder bedeutend rascher vor sich als bei 108°. Mit der 1proc. Säure gelingt es schon durch eine 3stündige, mit der 0,5proc. Säure durch eine 6stündige Einwirkung, 90 pCt. der angewandten Stärke zu verzuckern. Im weiteren Verlaufe findet aber die Umsetzung äusserst langsam statt, und in einigen Versuchen ist sogar weniger Zucker gefunden worden, als in den correspondirenden Versuchen bei 108°. Während z. B. bei 14stündiger Einwirkung der 0,5proc. Säure bei 108° 94,5 pCt. Stärke verzuckert waren, wurden bei 16stündiger Einwirkung derselben Säure bei 114° nur 93,2 pCt. gefunden. Dieser Umstand findet seine Erklärung in einer theilweisen Zersetzung des schon gebildeten Zuckers bei der höheren Temperatur. Wenn nämlich die Stärke mit 0,5- oder 1procentiger Säure 8 Stunden oder länger bei 114° erhitzt wird, wie in Versuch 5 und 6, Tabelle XI, und 5 und 6, Tabelle XII, so zeigt sich das Product infolge einer eingetretenen partiellen Zersetzung tief braun gefärbt. Es ist ferner auffallend, dass das Resultat von Versuch 6 geringer ist, als das von Versuch 5 in Tabelle XII, obgleich im ersten Fall die Einwirkungsdauer 16 Stunden, im letzten nur 8 Stunden beträgt. Es muss also zwischen der 8. und 16. Stunde mehr Zucker zersetzt als neugebildet worden sein.

Die Temperatur von 114° ist sonach noch weniger als die vorhergehenden geeignet, die Stärke vollständig in Zucker überzuführen. Wenn überhaupt durch die zur Verwendung gekommenen Säuren bei entsprechender Verlängerung der Einwirkungsdauer eine vollständige Verzuckerung möglich ist, so würde sie sich vielleicht durch die 0,5proc. Säure bei 108° herbeiführen lassen. Die Richtung der Curve dieser Säure verspricht, wie aus Tafel II ersichtlich ist, am ehesten eine Erreichung des Zieles. Es ist indessen wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle, noch bevor die Verzuckerung beendet ist, infolge zu langen Erhitzens eine geringe Zersetzung eintreten wird.

Handelt es sich aber nur darum, wie es in der Stärkezuckerfabrikation der Fall ist, in möglichst kurzer Zeit eine

94 Allihn: Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung

möglichst beträchtliche Verzuckerung zu erzielen, so empfiehlt es sich, die Einwirkung unter den Verhältnissen vorzunehmen, unter welchen die Versuche 4, Tabelle VIII, und 3, Tabelle XII, angestellt worden sind. Hiernach werden durch die 1proc. Säure bei 108° in 4 Stunden und bei 114° in 3 Stunden ca. 90 pCt. Stärke in Zucker übergeführt. Es würde sich unter Einhaltung dieser Versuchsbedingungen, wenn das Reactionsproduct so weit eingedampft wird, dass es nach dem Erkalten erstarrt, ein Zucker ergeben, welcher auf 10 Thle. reinen Traubenzucker 1 Thl. unverzuckerte Substanz (Dextrin) enthält. Dies wäre aber ein sehr günstiges Resultat gegenüber dem käuflichen Stärkezucker, in welchem auf die gleiche Menge reinen Traubenzuckers durchschnittlich dreimal so viel Dextrin kommt. Ueberdies lässt sich ein unter obigen Verhältnissen erhaltener Zucker leicht noch weiter reinigen, da er nicht die seifenartige Consistenz des käuflichen Stärkezuckers besitzt, sondern einen ziemlich festen, krystallinischen Kuchen darstellt. Durch Abwaschen mit Alkohol oder Abpressen gelingt es leicht, ihn von dem grössten Theile des anhängenden Dextrinsyrups zu befreien.

Was nun die eigenthümliche Verzögerung der Verzuckerung in den letzten Stadien des Processes betrifft, so ist dieselbe noch nicht genügend erklärt. In der älteren Literatur findet sich eine Angabe von John¹⁾, welcher die Ansicht vertritt, dass bei der Verzuckerung die Schwefelsäure zersetzt wird. Er wollte beobachtet haben, dass beim Kochen der Stärke mit sehr wenig Schwefelsäure die saure Reaction allmählich verschwindet. Es wäre also nach seiner Ansicht gegen Ende der Reaction keine Säure mehr vorhanden. Hierdurch liesse sich allerdings die Verlangsamung des Processes sehr wohl erklären. Der Beobachtung John's ist jedoch vielfach widersprochen worden. Ich hielt es nicht für überflüssig, durch einen diesbezüglichen Versuch zu ermitteln, ob in der That nach einer mehrstündigen Einwirkung noch dieselbe Menge freie Säure vorhanden ist, wie zu Anfang des Versuchs.

¹⁾ Berlin. Jahrb. 1815, **16**, 261.

Zu diesem Zwecke wurden circa 11 Grm. lufttrockne Stärke mit 50 Ccm. 1proc. Schwefelsäure bei 108° 4 Stunden lang erhitzt und die Schwefelsäure vor und nach dem Versuch mittelst titrirten Barytwassers bestimmt.

50 Ccm. Säure vor der Einwirkung erforderten zur Neutralisation 79,7 Ccm. Barytwasser = 0,4846 Grm. H_2SO_4 ; nach der Einwirkung waren zur Neutralisation erforderlich 79,4 Ccm. Barytwasser = 0,4828 Grm. H_2SO_4 .

Die angewendete Säure wurde also nach der Einwirkung bis auf 2 Mgrm. wieder gefunden. Angesichts dieser Thatsache muss man wohl annehmen, dass die Säure bei der Verzuckerung keine Veränderung erleidet.

W. Nägeli¹⁾ hat die Einwirkung der verdünnten Salzsäure in der Kälte auf Stärke untersucht und beobachtet, dass anfangs in gleicher Zeit mehr Stärke in Lösung übergeführt wird als später. Es liegt dies zum Theil an den in Lösung gegangenen Producten, welche die Wirkung der Säure gewissermaassen abschwächen. Zum Beweis hierfür führt W. Nägeli Folgendes an. Wenn die Säure, welche längere Zeit mit der Stärke in Berührung gewesen ist, durch neue Säure ersetzt wird, so wird durch die letztere in derselben Zeit wieder mehr Stärke gelöst, als durch die erstere gegen Ende ihrer Einwirkung gelöst werden konnte. Als zweite Ursache betrachtet Nägeli die verschiedene Dichtigkeit der das Stärkekorn zusammensetzenden Schichten. Die weicheren Schichten werden leichter als die dichteren, und am schwierigsten wird die äussere Hülle verflüssigt. Diese Gründe können aber natürlich nur in Betracht kommen bei der Auflösung der Stärke, nicht aber bei der weiteren Umwandlung der bereits gelösten Stärke, um die es sich in unserem Falle handelt.

Musculus²⁾ ist der Ansicht, dass der schon gebildete Zucker hemmend auf die weitere Verzuckerung des Dextrins einwirke. Hierfür bietet die Einwirkung der Diastase auf Stärke ein Analogon. Im letzteren Falle ist es in der That

¹⁾ W. Nägeli, Beitr. z. näheren Kenntniss d. Stärkegruppe etc.

²⁾ Compt. rend. 54, 194.

die Anwesenheit des Zuckers (Maltose), welche verhindert, dass die Verzuckerung eine gewisse Grenze überschreitet, denn die Umwandlung geht wieder weiter, sobald der Zucker durch Gährung entfernt wird.

Es ist gewiss sehr wahrscheinlich, dass dieser Einfluss des Zuckers auch bei der Einwirkung von verdünnten Säuren zur Geltung kommt, indessen lässt sich durch ihn allein die Verzögerung nicht erklären. Man betrachte beispielsweise die Curven (Tafel III), welche die Einwirkung der 0,5- und 1procentigen Säure bei 114° darstellen. Wenn man das scharfe Abbiegen der Curven, welches ganz plötzlich, nachdem eine Verzuckerung von 80 resp. 90 pCt. erreicht ist, stattfindet, lediglich durch den hemmenden Einfluss des Zuckers erklären wollte, so müsste man annehmen, dass dieser Einfluss in einem gewissen Stadium des Processes plötzlich in hohem Grade auftritt, während er vorher gleich Null oder doch nur sehr gering gewesen ist. Dies ist aber höchst unwahrscheinlich. Ich glaube vielmehr den hauptsächlichsten Grund der Verlangsamung des Verzuckerungsprocesses in einer verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen den Angriff der verdünnten Schwefelsäure suchen zu sollen. Es lässt sich sehr wohl denken, dass die Dextrine, welche auch sonst in mannichfacher Beziehung unterschieden sind, sich gegen verdünnte Säuren verschieden verhalten, dass das eine Dextrin leichter, das andere schwieriger in Zucker übergeführt wird.

Aus den in dieser Arbeit mitgetheilten Versuchen ergibt sich nun, allerdings nur für die Verhältnisse gültig, unter denen sie angestellt worden sind, kurz Folgendes:

1) die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht im Allgemeinen um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist.

2) Die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40 bis 50 pCt. der Einwirkungsdauer proportional.

3) In den späteren Stadien verläuft der Process immer langsamer, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn

überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist.

4) Die Ursache dieser Verzögerung liegt hauptsächlich in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren.

Leipzig, landwirthschaftl.-physiologisches Institut,
Februar 1880.

Das specifische Drehungsvermögen der Lactose;

von

Dr. E. Meissl.

Ueber die specifische Drehung der Lactose, des Spaltungsproductes des Milchzuckers, finden sich in der Literatur zwei verschiedene Angaben. Nach Pasteur¹⁾ beträgt dasselbe für die Uebergangsfarbe in frisch bereiteter Lösung + 139,66 und in aufgekochter oder längere Zeit gestandener + 83,22 bei 15°. Nach Fudakowsky²⁾ dagegen für den Strahl *D* des Spectrums 3 Stunden nach der Lösung + 99,74 und nach 9 Tagen + 92,83. Lactose, die hier auf die bereits von Soxhlet³⁾ beschriebene Weise durch Kochen von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch Umkrystallisiren aus 75proc. Alkohol und Methylalkohol gereinigt wurde, ergab nicht nur ein von den obigen Angaben abweichendes spec. Drehungsvermögen, sondern auch die Abhängigkeit desselben von der Concentration und Temperatur der Lösung.

Zur Herstellung der Lösung wurde die bei 100° im Vacuum getrocknete Lactose in ein Kölbchen, das bei 17,5° 47,4952 Grm. Wasser fasste, gewogen, in etwa 30 Ccm.

¹⁾ Dies. Journ. 68, 427.

²⁾ Med.-chem. Untersuch. Hoppe-Seyler 1, 168.

³⁾ Soxhlet, dies. Journ. [2] 21, 227.