

Roseokobalt-Pyrophosphat<sup>1)</sup> der Fall ist. In einer der bisher untersuchten Beziehungen sind aber die Rhodiumammoniakverbindungen den entsprechenden Kobalt- und Chromsalze sehr unähnlich, nämlich in der Farbe. Mit Ausnahme der Brompurpureorhodiumsalze, die schwefelgelb, und der Jodpurpureorhodiumsalze, die tief chromgelb sind, sind alle erwähnten Rhodiumammoniaksalze von ungefärbten Säuren weiss mit einem stärkeren oder schwächeren Stich in's Gelbe, nicht selten sind sie schneeweiss, so dass die sich auf die Farbe beziehende Nomenclatur hier wenig zutreffend ist. Jedoch lässt sich dieselbe wegen der überall sich wiederfindenden Analogie nicht ohne erhebliche Uebelstände mit einer anderen vertauschen.

Wegen der verhältnissmässig grossen Beständigkeit dieser Verbindungen, welche voraussichtlich Behandlungsweisen erlauben werden, an die bei den Kobalt- und Chromsalzen gar nicht gedacht werden kann, und weil sich das Rhodium in anderen Richtungen den übrigen Platinmetallen nahe anschliesst, eine Analogie, die sich auch in den Eigenschaften der Ammoniakbasen wiederfinden dürfte, hoffe ich, dass eine genauere Erforschung seiner Ammoniakverbindungen, mit welchen ich beschäftigt bin, wesentlich dazu beitragen werde, über die Theorie der den Sesquioxyden entsprechenden Metallammoniaksalze Licht zu verbreiten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen  
Lehranstalt, Mai 1882.

---

## Die Elementarzusammensetzung der Stärke;

von

F. Salomon.

Dass die Chemiker über die procentische Zusammensetzung resp. die empirische Formel der Stärke noch heute verschiedener Meinung sind, ist gewiss eine merkwürdige

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 23, 253 ff.

Erscheinung. Man sollte glauben, es müsse bei der grossen physiologischen Bedeutung dieses Körpers für die organische Welt, bei seiner ausgedehnten Verwendung im praktischen Leben, in der Industrie und zahlreichen chemischen Processen, eine Meinungsverschiedenheit über diesen Punkt unmöglich sein. Durchblättert man die Lehrbücher der Chemie, so möchte es scheinen, eine Discussion wäre mindestens überflüssig, denn fast überall wird die Formel  $C_6H_{10}O_5$  ohne weitere Bemerkung angeführt; geht man aber tiefer auf die Sache ein, indem man die einschlagende Literatur des Näheren studirt, so stösst man sehr bald auf Thatsachen, welche die oben ausgesprochene Behauptung bestätigen und eine sorgfältige Untersuchung in der angedeuteten Richtung äusserst nothwendig erscheinen lassen.

Nachdem ich mich einige Jahre mit den Umwandlungsprodukten der Stärke durch Säuren beschäftigt habe, bin ich dahin gekommen, zunächst dieser Frage meine ganze Aufmerksamkeit zuzuwenden; in dem Folgenden sind die gewonnenen Resultate niedergelegt.

Der Erste, welcher meines Wissens die seiner Zeit von Mulder auf Grund verschiedener Elementaranalysen angenommene Formel  $C_6H_{10}O_5$  in Zweifel zog, war W. Naegeli. In seiner Schrift: „Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe“ Leipzig 1874, S. 34 findet er die procentische Zusammensetzung seines Amylodextrins und des Dextrins mit der Formel  $C_{36}H_{62}O_{31}$  am besten im Einklange, und da diese Substanzen, vom chemischen Standpunkte aus, der Stärke ungleich nahe stehen, ausserdem aber die bisher bekannt gewordenen Analysen der letzteren wenig Uebereinstimmung zeigen, a. a. O. S. 33, so glaubt Naegeli sich berechtigt, die Formel  $C_{36}H_{62}O_{31}$ , der allgemein angenommenen Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$  an die Seite zu stellen.

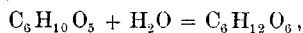
Obgleich nun Naegeli selbst ausspricht, dass es ihm keineswegs einfallt, sich auf die von ihm vorgeschlagene Formel des Dextrins etc. steifen zu wollen, so war durch seine Untersuchungen die bis dahin feststehende Ansicht über die elementare Zusammensetzung der Stärke erschüttert, und

verschiedene Forscher haben sich nach ihm mit diesem Gegenstande beschäftigt. So veröffentlichte Sachsse im Jahre 1877 im Chemischen Centralblatt (S. 732) eine Untersuchung, welche ihn zu dem Schlusse führte, dass die von Naegeli gehegte Ansicht richtig sei, während andererseits Pfeiffer und Tollens in ihrer erst kürzlich veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> Werthe erhielten, welche sich ebensogut der Formel  $C_{24}H_{40}O_{20}$  als  $C_{24}H_{42}O_{21}$  anpassen lassen.

Um nun die schwebende Frage zum endgültigen Abschluss zu bringen, bin ich von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen:

Die Elementaranalyse der Stärke bietet bei der bedeutenden Hygroskopicität der wasserfreien Substanz grosse Schwierigkeiten, auch ist im Allgemeinen, wie schon aus verschiedenen bisher bekannt gewordenen Analysen hervorgeht, auf diesem Wege ein sicheres Resultat nicht zu erwarten. Dagegen scheint die Methode, welche zuerst Sachsse a. a. O. in Anwendung brachte, und welche auf der quantitativen Bestimmung des aus der Umwandlung der Stärke mit verdünnten Säuren gewonnenen Zuckers beruht, sicher zum Ziele zu führen. Das Resultat, welches Sachsse aus seiner Arbeit gezogen hat, ist einzig und allein auf die Bestimmung der gebildeten Dextrose, mit Hülfe seiner Quecksilbermethode gegründet; die Arbeiten Soxhlet's haben aber den Beweis geliefert, dass diese Methode an einigen Mängeln leidet, welche leicht zu fehlerhaften Analysen führen können; somit erscheint es gerechtfertigt, wenn ich nochmals die Aufgabe zu lösen versuchte, durch genaue Bestimmung der bei dem Zerfall der Stärke entstehenden Zuckermenge die Formel dieser Substanz abzuleiten.

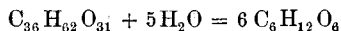
Die Elementarzusammensetzung der Dextrose ist unanfechtbar und findet in der Formel  $C_6H_{12}O_6$  richtigen Ausdruck. Die Menge Zucker, welche demnach aus der Stärke gebildet werden kann, ergibt sich in dem Falle, dass die alte Formel  $C_6H_{10}O_5$  zu Grunde liegt, aus der Gleichung:




---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **210**, 294.

d. h. aus 100 Thln. wasserfreier reiner Stärke müssen 111,11 Thle. wasserfreier Dextrose entstehen, während bei Annahme der Naegeli'schen Formel, entsprechend der Gleichung:



109,09 Thle. wasserfreier Dextrose zu erwarten sind. Der Unterschied in der Quantität des entstehenden Zuckers ist nach Diesem gering, und es erschien doppelt nothwendig, alle zu Gebote stehenden Hilfsmittel herbeizuziehen, um eine wirklich genaue und sichere Bestimmung zu erreichen. In Folge dessen habe ich mich nicht damit begnügt, die Reductionsmethode allein zu Grunde zu legen, sondern ich habe die weiteren Eigenschaften der Dextrose, so das specifische Gewicht und das optische Verhalten derselben mit zu Rathe gezogen. Die käufliche Stärke ist, wie bekannt, ein mehr oder weniger unreines Produkt von sehr schwankendem Gehalt, und die genaue Kenntniss der Zusammensetzung derselben ist ohne Zweifel die erste Grundbedingung für die vorliegenden Versuche. In einer kleinen Abhandlung, welche im Repertor. f. analyt. Chemie I, S. 274 erschienen ist, habe ich die einzuschlagende analytische Methode des Näheren erläutert, um an dieser Stelle darauf verweisen zu können, und es geht aus dem dort Gesagten zur Genüge hervor, dass ein sorgfältiges Trocknen der Stärke bei ca. 120° die wesentlichste Bedingung zur Erzielung constanter Werthe bildet.

Nicht minder wichtig war es auch, die Eigenschaften des Stärkezuckers in solchen Concentrationen zu studiren, in welchen er später im Laufe der Untersuchung vorkommt, und um durch die hierbei so nöthigen Detailangaben den Ueberblick über die vorliegende Arbeit nicht zu stören, habe ich es vorgezogen, auch die nach dieser Seite hin angestellten Versuche in einer besonderen Abhandlung<sup>1)</sup> mitzutheilen, doch werde ich öfter Gelegenheit haben, auf beide Arbeiten zurückzukommen. Wenn man die von den verschiedenen Forschern bei der Hydrolyse der Stärke mit verdünnten Säuren erhaltenen quantitativen Verhältnisse vergleicht, so bekommt man ein wenig ermuthigendes Resultat. So erhielt

<sup>1)</sup> Repert. f. analyt. Chem. 1, 309.

Brunner durch Verzuckerung von 100 Thln. Kartoffelstärke mit verdünnter Schwefelsäure 107 Thle. Dextrose, de Saussure in gleicher Weise 110 Thle., und Allihn konnte bei seinen, mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen selbst unter Druck nie mehr wie 106—107 % der angewandten Stärke an Zucker erzielen.

Die Ursachen dieser bedeutenden Differenzen liegen entweder in der ungenügenden Trocknung der in Untersuchung genommenen Stärkeproben, oder auch in der Unvollkommenheit der früher allgemein angewandten Fehling'schen Methode der Zuckerbestimmung. Wo diese Ursachen aber wegfallen, wie z. B. bei den Untersuchungen von Allihn, da ist die Minderausbeute von Zucker lediglich auf die secundäre Umwandlung zurückzuführen, welche der Stärkezucker bei längerer Einwirkung von verdünnten Säuren erleidet. Dass eine solche allmähliche Zersetzung des Stärkezuckers stattfindet, ist unzweifelhaft; denn jede Dextroselösung färbt sich beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren allmählich braun, mag der angewandte Zucker auch noch so rein sein. Ich habe bei der Bedeutung dieser Thatsache es nicht unterlassen, diesen Einfluss zu prüfen und lasse das Resultat hier folgen:

#### Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärkezucker.

50 Ccm. einer Lösung von reinem Stärkezucker, welche in meinem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat eine Ablenkung von  $28,6^\circ$  bewirkten (200 Mm. R.), enthielten nach Allihn's Methode bestimmt 4,678 Grm. Trockensubstanz. Diese Lösung wurde mit einer Mischung von 1 Grm. Schwefelsäurehydrat und 19 Grm. Wasser versetzt und dann vier Stunden lang am Rückflusskühler im Kochen erhalten.

Nach dem Erkalten besass die Flüssigkeit eine schwache Färbung; sie wurde auf 100 Ccm. verdünnt und ein Theil der optischen Prüfung unterworfen, der abgelesene Grad am Soleil-V.-S. betrug  $14,3^\circ$  im 200 Mm.-Rohr, folglich ist die Ablenkung unverändert  $14,3^\circ \times 2 = 28,6^\circ$ .

50 Ccm. derselben Lösung wurden hierauf zu 250 Ccm.

verdünnt und nach Allihn's Methode das Reductionsvermögen geprüft.

25 Ccm. gaben in 2 Versuchen je 417 Mgrm.  $\text{Cu}_2 = 222,8$  Mgrm. Zucker  $\times 20 = 4,446$  Grm. Zucker.

Da ursprünglich 4,678 Grm. in der Lösung waren, so sind nach dem Kochen nur noch

$$4,678 : 4,446 = 100 : x = 95,05 \frac{\text{‰}}{0}$$

mit Hülfe der Fehling'schen Lösung zu finden.

In einem anderen Versuche, welchen ich mit einer Dextroselösung derselben Concentration, dagegen mit 4proc. Schwefelsäure anstellte, erschien die Flüssigkeit nach zweistündigem Kochen gefärbt, und wurde ein Rückgang sowohl des Reductionsvermögens, als auch des Drehungswinkels constatirt. Ich will jedoch diesen Versuch nicht näher anführen, da die Concentration über die normalen, bei der Verzuckerung der Stärke angewandten Verhältnisse hinausgeht.

Diese Versuche beweisen also, dass bei Anwendung der gewöhnlich üblichen Versuchsbedingungen eine vollständige Verzuckerung unmöglich ist und dürfte wohl die auch von Allihn (a. a. O. S. 94 ff.) beobachtete Verzögerung der Hydrolyse, welche sich stets gegen das Ende derselben einstellt, auf diese Thatsachen zurückzuführen sein.

Es giebt jedoch eine Methode, bei welcher dieser Uebelstand nicht auftritt, und welche es ermöglicht, eine totale Umwandlung der Stärke in Zucker, ohne die Bildung irgend welcher Nebenprodukte zu erzielen. Diese Methode aufgefunden zu haben, ist das Verdienst von Sachsse. Sie wurde von ihm bei den schon früher erwähnten Versuchen S. 348 zur Feststellung der Stärkeformel benutzt, und wenn er damit die richtigen Werthe nicht erhielt, so ist dies wahrscheinlich, wie schon bemerkt, auf die Ungenauigkeit der Quecksilbermethode zurückzuführen. Der Grund, warum bei dieser Methode eine Bildung von Nebenprodukten vollständig vermieden wird, ist ein mehrfacher. Er liegt in der Anwendung niedriger Temperatur (Wasserbad), in Beschleunigung der Umsetzung durch Benutzung stärkerer Säure und in der Vermeidung höheren Druckes. Ich will die Methode selbst und die Versuche, welche damit angestellt wurden, gleich

näher beleuchten, vorher aber ist es wohl angezeigt, die Zusammensetzung und Abstammung der angewandten Stärkesorte mitzuthellen. Bis heute ist es allgemein üblich, die Stärkearten, welche von verschiedenen Pflanzen abstammen, als identisch anzusehen, ohne dass eine wirklich sichere Stütze für diese Meinung vorhanden wäre; bei eingehender Untersuchung der bisher bekannt gewordenen Arbeiten aber ergeben sich zuweilen Verschiedenheiten im physikalischen und chemischen Verhalten der Stärkearten, welche dieser Ansicht entschieden zu widersprechen scheinen. So ist z. B., wie bekannt, das Verhalten der Weizenstärke gegen Jodlösung von dem der Kartoffelstärke gegen dasselbe Reagens deutlich unterscheidbar, und Sachsse findet, dass die Verzuckerung der Weizenstärke höhere Zahlen liefert, als diejenige der Kartoffelstärke.

Bei allen in dieser Arbeit angegebenen Versuchen habe ich eine Kartoffelstärke verwandt, deren Analyse die folgende Zusammensetzung ergab:

Reine Stärke	= 76,50
In verdünnt. Säuren unl. Rückstand <sup>1)</sup>	= 0,247
Asche	= 0,273
Wasser	= 22,980
	<hr/> 100,000

#### Verzuckerungsversuche mit Kartoffelstärke nach Sachsse's Methode und Bestimmung des Zuckers nach Allihn's Verfahren.

Nach der Vorschrift Sachsse's, welche in allen Fällen genau zu befolgen ist, werden ungefähr 2—2,5 Grm. wasserfreier Stärke (oder besser ca. 3 Grm. lufttrockner Stärke, s. Allihn, dies. Journ. [2] 22, 80) in einem Kolben gespült und mit etwa 200 Ccm. Wasser und 20 Ccm. Salzsäure (vom spec. Gew. 1,125) versetzt. Der Kolben wird hierauf 3 Stunden lang in kochendem Wasser erhitzt. Die vollständige Verzuckerung ist dann beendet.

---

<sup>1)</sup> Dieser Rückstand ist in Alkoholäther zum Theil löslich, er besteht aus einer wachs- oder fettartigen Substanz und etwas Cellulose.

Nun sättigt man die Lösung mit so viel Kalilauge, dass sie noch schwach sauer bleibt, verdünnt sie bis zu einem bestimmten Volumen und bestimmt den gebildeten Zucker unter genauer Einhaltung der von Allihn a. a. O. S. 56 näher angegebenen Bedingungen.

### Versuch I.

3,097 Grm. luftfreie Stärke, entspr. 2,369 Grm. reiner Stärke, nach der Verzuckerung auf 500 Ccm. verdünnt und 25 Ccm. der Einwirkung der alkalischen Kupferlösung nach Allihn's Methode unterworfen, gaben ein Mittel von 3 Versuchen, 254 Mgrm. Cu, entsprechend 131,35 Mgrm. Zucker, also in 500 Ccm. =  $20 \times 131,35 = 2,627$  Grm. oder 110,89 % der angewandten reinen Stärke.

### Versuch II.

3,225 Grm. lufttr. Stärke oder 2,4671 Grm. wasserfr. reiner Stärke in der angegebenen Weise behandelt, lieferten 500 Ccm. einer Lösung, von welcher 25 Ccm. 266 Mgrm. Cu, entspr. 2,756 Grm. Zucker = 111,31 % der angewandten Stärke, gaben.

### Versuch III.

3,0145 Grm. lufttr. Stärke = 2,3061 Grm. reiner wasserfr. Stärke, wie I u. II behandelt, lieferten für 25 Ccm. = 248 Mgrm. Cu, äquivalent 128,1 Mgrm. Zucker, entspr. 2,5620 Grm. Dextrose in 500 Ccm. oder 111,10 % der verbrauchten Stärke.

Ich habe mich vorläufig mit diesen drei Analysen begnügt, um so mehr, da drei von Allihn (a. a. O. S. 81) in seiner Arbeit angegebene und genau nach derselben Methode ausgeführte Bestimmungen mit den meinigen übereinstimmen. Rechnet man diese Zahlenwerthe um, so dass Vergleichswerthe entstehen, so ergibt sich:

### Versuch I (Allihn).

3,8105 Grm. lufttr. Stärke = 3,1551 Grm. wasserfr. Stärke = 3,1094 Grm. reiner Stärke (Asche und unlösl. Rückstand in Abzug gebracht) lieferten 3,468 Grm. Zucker oder 111,5 % der angewandten Stärke.

### Versuch II (Allihn).

3,2005 Grm. lufttr. Stärke = 2,6468 Grm. wasserfr. Stärke = 2,6084 Grm. reiner Stärke gaben 2,894 Grm. Zucker, entspr. 110,95 %.

### Versuch III (Allihn).

2,9250 Grm. luftfr. Stärke = 2,4336 Grm. wasserfr. Substanz = 2,3985 Grm. reiner Stärke gaben 2,6672 Grm. Zucker, entspr. 111,2 %.



Das Mittel dieser sechs Analysen ist 111,16 ‰, steht also dem Werth 111,11 sehr nahe, welchen die aus der alten Stärkeformel abgeleitete Gleichung ergibt:



Es erscheint schon nach diesen Resultaten als sicher, dass die alte Formel der Stärke zu Recht besteht; um aber nicht von der Reductionsmethode allein abhängig zu sein, so habe ich, wie schon bemerkt, noch anderweitige Versuche angestellt, deren nähere Beschreibung im Nachfolgenden enthalten ist.

Bestimmung der durch Verzuckerung der Kartoffelstärke erhaltenen Dextrose mit Hülfe des spec. Gewichts und des optischen Verhaltens.

Um die Versuchsfehler nach Möglichkeit zu beschränken, habe ich mich bemüht, bei allen folgenden Versuchen dieselben Bedingungen einzuhalten. Dieses ist nur dann ausführbar, wenn man stets solche Mengen der Stärke anwendet, dass die Concentration der entstandenen Zuckerlösung immer sehr annähernd die gleiche bleibt.

In meiner Vorarbeit über die Eigenschaften des Stärkezuckers (Repert. analyt. Chemie) habe ich durch zahlreiche Versuche das spec. Gewicht, sowie die Circumpolarisation ca. 10proc. Dextroselösungen mit thunlichster Genauigkeit festgestellt, und hierauf fussend, bin ich nun in folgender Weise vorgegangen:

Das Quantum der zu den einzelnen Versuchen dienenden Kartoffelstärke war so bemessen, dass nach erfolgter Auflösung 10 Grm. reiner Stärke in 100 Ccm. Flüssigkeit enthalten waren. Die benutzte Stärke enthielt, wie bekannt, 76,5 Thle. absolut reiner wasserfreier Substanz, und 130,72 Grm. der lufttrocknen Waare mussten somit 100 Grm. absolut reiner Stärke äquivalent sein.

Durch viele Vorversuche, welche zu anderen Zwecken unternommen waren, hatte ich ausserdem die passendste Concentration der anzuwendenden Säuren kennen gelernt, und überhaupt die, unter den obwaltenden Umständen, scheinbar günstigsten Bedingungen für die vollständige Zuckerbil-

dung aufgefunden. Für den jedesmaligen Versuch nahm ich demnach einen Theil der berechneten 130,72 Grm. lufttrockner Kartoffelstärke, mischte denselben mit nicht ganz derjenigen Quantität verdünnter Säure, welche zur Herstellung einer 10 Proc. Stärke haltenden Lösung erforderlich gewesen wäre, und brachte den die Mischung fassenden Kolben in ein bis zum Sieden erhitztes Kochsalzbad.

Um eine Concentrationsänderung der Lösung während der Dauer des Versuchs zu verhüten, war der Kolben mit einem Rückflusskühler in Verbindung.

Die Kochung wurde in den meisten Fällen so lange fortgesetzt, bis der Schlusswinkel der optischen Thätigkeit erreicht war, d. h. bis bei weiterem Erhitzen keine merkliche Aenderung des Drehungswinkels stattfand.

### I. Versuch No. 25.

65,36 Grm. lufttrockn. Kartoffelstärke, entspr. 50 Grm. reiner wasserfr. Stärke wurden mit 400 Ccm. Wasser und 4,5 Grm. Schwefelsäure 4 Stunden gekocht, dann auf 500 Ccm. bei 17,5° verdünnt.

#### Spec. Gewicht:

$$\begin{array}{rcl} \text{Spec. Gew. der sauren Lösung} & = & 1,0484 \\ \text{Ab für 0,9 \% H}_2\text{SO}_4 & = & 0,0058 \\ \hline & & 1,0426 \end{array}$$

Spec. Gew. der Lösung der Umwandlungsprod. = 1,0426.

#### Reductionsvermögen:

49,894 Ccm. der Lösung zu 500 Ccm. verdünnt und nach Al-  
lihn's Methode die Menge des gebildeten Zuckers ermittelt:

25 Ccm. gaben 455 Mgrm. Cu<sub>2</sub> = 245,2 Mgrm. Zucker oder

49,894 Ccm. enthielten 4,904 Grm. Zucker.

500           "           "           49,145   "           "

= 98,29 % Dextrose.

#### Optisches Verhalten:

Die beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat betrug 41,8°; daraus berechnet  $\alpha_j$  nach der Formel:

$$\alpha_j = \frac{\alpha \times 0,384 \times 100}{l_p}$$

$\alpha_j$  spec. Drehung = 72,23.

### I. Versuch No. 25B.

250 Ccm. noch 4 Stunden weiter gekocht, dann die Lösung auf 500 Ccm. verdünnt.

## 358 Salomon: Elementarzusammensetzung d. Stärke.

### Spec. Gewicht:

$$\begin{array}{r} \text{Spec. Gew. der sauren Lösung} \quad 1,0245 \\ \text{Ab für } 0,45 \% \text{ H}_2\text{SO}_4 \quad 0,0029 \\ \hline 1,0216 \end{array}$$

Spec. Gew. der unverdünnten Lösung 1,0432.

### Reductionsvermögen:

49,894 Ccm. zu 500 Ccm. verdünnt etc.

25 Ccm. = 255 Mgrm.  $\text{Cu}_2$  = 131,9 Mgrm. Zucker oder

49,894 Ccm. verdünnter Lösung enth. 2,638 Grm. Zucker.

50       "       "       "       "       2,645       "       "

500 Ccm. der unverd. Lösung =  $26,45 \times 2 = 52,90$  Grm. Zucker  
= 105,82 % Dextrose.

### Optisches Verhalten:

Die Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des S.-V.-Sch.'schen Apparates betrug im Mittel =  $35,3^\circ$ ; daraus  $\alpha_j = 61^\circ$ .

### Bestimmung der Trockensubstanz.

Diese mit der neutralen Lösung zur Controle des spec. Gewichts ausgeführt ergab:

10 Ccm. d. verd. Lösg. = 10,1855 Grm. gaben 0,5585 Grm. Trockensubst.

10   "   "   "   "   = 10,2000   "   "   0,5540   "   "  
1,1125

= 111,25 % Trockensubstanz.

## II. Versuch No. 26.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke entsprechen 25,00 Grm. reiner wasserfr. Stärke mit 180 Ccm. Wasser und 20 Ccm. 25proc. Salzsäure 2,75 Stunden gekocht, dann die Lösung auf 250 Ccm. verdünnt.

### Spec. Gewicht:

$$\begin{array}{r} \text{Spec. Gew. der sauren Lösung bei } 17,5^\circ = 1,05213 \\ \text{Ab für } 2 \% \text{ HCl} = 0,0100 \\ \hline 1,04213 \end{array}$$

### Reductionsvermögen:

50 Ccm. zu 1000 Ccm. verdünnt und nach Allihn's Methode behandelt.

25 Ccm. gaben 260 Mgrm.  $\text{Cu}_2$  = 134,6 Mgrm. Zucker,

1000 Ccm. = 2,692 Grm. Zucker,

somit enthalten 250 Ccm. der unverdünnten Lösung

= 26,92 Grm. Zucker

= 107,68 % Dextrose.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat = + 34°.

Spec. Drehung  $\alpha_j$  = 58,75.

III. Versuch No. 27.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke + 180 Ccm. Wasser + 20 Ccm.  
HCl von 25 % Gehalt nach 2stünd. Kochen auf 250 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung = 1,05207

Ab für 2 % HCl = 1,0100

---

1,04207

Reductionsvermögen:

nicht ermittelt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm.  
Rohrlänge = 35,8°.

Spec. Drehung  $\alpha_j$  = 61,96.

III. Versuch No. 27B.

Die Lösung von A noch  $\frac{3}{4}$  Stunden weiter gekocht.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung bei 17,5° = 1,05206

Ab für 2 % HCl = 0,010

---

1,04206

Reductionsvermögen:

50 Ccm. zu 1000 Ccm. verdünnt; davon gaben 25 Ccm. 258 Mgrm.  
 $\text{Cu}_2$  = 133,5 Mgrm. Zucker oder 5,340 Grm. Zucker in 1000 Ccm.

50 Ccm. : 5,340 = 250 :  $x$  = 26,70 Grm.

= 106,8 % Dextrose.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm.  
Röhrenlänge = 33,8°.

Spec. Drehung  $\alpha_j$  = 58,4°.

IV. Versuch No. 28A.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke, entsprechend 25 Grm. reiner  
wasserfr. Stärke, mit 180 Ccm. Wasser und 20 Ccm. Salzsäure (von  
25 % Gehalt)  $2\frac{3}{4}$  Stunden gekocht, dann auf 250 Ccm. gebracht.

# 360 Salomon: Elementarzusammensetzung d. Stärke.

Spec. Gewicht:

Spec. Gewicht der sauren Lösung bei  $17,5^{\circ}$  = 1,05237

Ab für 2 % HCl = 0,0100

---

1,04237

Reductionsvermögen:

nicht bestimmt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm.  
Röhrenlänge =  $35^{\circ}$ ,

daraus  $\alpha_j$  = 60,48.

## IV. Versuch No. 28B.

Die Lösung von A noch  $\frac{3}{4}$  Stunden gekocht.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung bei  $17,5^{\circ}$  = 1,0524

Ab für 2 % HCl = 0,010

---

1,0424

Reductionsvermögen:

nicht bestimmt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des S.-V.-Sch.'schen  
Apparates =  $34^{\circ}$ ;

daraus spec. Drehung  $\alpha_j$  = 58,76.

Die Uebersicht über das Resultat der vorliegenden Versuche lässt sich leicht durch Aneinanderreihung der gewonnenen Daten erhalten. Die Reductionsversuche habe ich nur deshalb aufgeführt, um nochmals durch den Erfolg zu beweisen, dass unter den obwaltenden Verhältnissen der Zucker durch die verdünnten Säuren theilweise in andere Substanzen verwandelt wird, deren spec. Gew. und optisches Verhalten mit denen der Dextrose wahrscheinlich identisch sind.

Zusammenstellung der in den vorliegenden Versuchen erhaltenen specifischen Gewichte und Ableitung der bei der Verzuckerung entstandenen Dextrosemenge.

No. I. Versuch 25 A gef. = 1,04260

„ I. „ 25 B „ = 1,04320

„ II. „ 26 „ = 1,04213

No. III.	Versuch 27A	gef. =	1,04207
„ III.	„ 27B	„ =	1,04206
„ IV.	„ 28A	„ =	1,04237
„ IV.	„ 28B	„ =	1,04240
im Mittel spec. Gew. bei 17,5° = 1,04240.			

Nach der im Repertorium für analyt. Chemie I, S. 130 mitgetheilten Tabelle ist das spec. Gewicht einer 11proc. Dextroselösung bei 17,5° 1,0420, und demnach ist bei der Verzuckerung von 10 Grm. reiner wasserfreier Kartoffelstärke genau diejenige Quantität von Umwandlungsprodukten auch durch das spec. Gewicht ermittelt, welche gemäss der Formel  $C_6H_{10}O_5$  gebildet werden muss, nämlich 111,11 Grm.

### Die Resultate, welche aus dem optischen Verhalten abzuleiten sind.

Die spezifische Drehung der durch Verzuckerung jeweilig erhaltenen Lösung ist, da die Beobachtungen mit einem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat des hiesigen chem. technischen Laboratoriums ausgeführt waren, in derselben Weise ausgerechnet, wie dieses bei der Feststellung des Drehungswinkels für 10proc. Lösungen reiner Dextrose geschah (s. Repert. f. anal. Chemie I, S. 314).

Aus den abgelesenen Schlusswinkeln resultirte in den verschiedenen Versuchen folgende spec. Drehung für das Umwandlungsprodukt:

No. I.	Versuch 25B	$\alpha_j =$	61°
„ II.	„ 26B	$\alpha_j =$	58,76°
„ III.	„ 27B	$\alpha_j =$	58,4°
„ IV.	„ 28B	$\alpha_j =$	58,76°

Da nun die spec. Drehung reiner Dextroselösungen zu  $\alpha_j = 58,68^\circ$  ermittelt ist (a. a. O. S. 315), so folgt bei Ausschluss von Versuch 25B, welcher nicht ganz bis zu Ende geführt wurde, eine sehr gute Uebereinstimmung des Versuchs mit der theoretischen Voraussetzung. Diese Uebereinstimmung wird aber noch anschaulicher, wenn man einfach aus dem gefundenen Schlusswinkel die diesem entsprechende Zuckermenge berechnet.

Nach den im Repertorium S. 314 u. f. von mir ermit-

## 362 Kolbe: Constitution des Isatogensäureäthers.

telten Werthen findet man die Ablenkung, welche 10 Grm. reiner wasserfreier Dextrose in einem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate verursachen zu  $30,57^\circ$  im Mittel, Demnach sind:

für No. II. Vers. 26	$34^\circ$	S.-V.-Sch.	= 11,12	Grm. Dextrose,
„ „ III. „	27 B $33,8^\circ$	„	= 11,06	„ „
„ „ IV. „	28 B $34^\circ$	„	= 11,12	„ „

d. h. durch das optische Verhalten wurden bei Versuch 26  $111,2\%$ , bei Vers. 27  $110,6\%$  und bei Vers. 28  $111,2\%$  Dextrose von der verbrauchten Stärke gefunden.

Es ist somit erwiesen, und alle Thatsachen kommen dahin überein, dass die reine Kartoffelstärke nach der empirischen Formel  $C_6H_{10}O_5$  oder  $x(C_6H_{10}O_5)$  zusammengesetzt ist, und dass die von Naegeli seiner Zeit vorgeschlagene Zusammensetzung  $C_{36}H_{62}O_{31}$  für diese Substanz verworfen werden muss. Ebenso kann unter den beiden von Tollens und Pfeiffer a. a. O. angegebenen Formeln allenfalls nur diejenige, welche der Zusammensetzung  $C_{24}H_{40}O_{20}$  entspricht, Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen.

Braunschweig, chem.-techn. Laboratorium d. Herzogl. techn. Hochschule, im April 1882.

---

## Constitution des Isatogensäureäthers.

Diese Ueberschrift trägt ein kurzer Abschnitt aus der von Ad. Baeyer in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (1882, S. 775) kürzlich veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.“ Auf Seite 780, wo Baeyer über die chemische Constitution des Isatogensäureäthers Aufschluss zu geben verspricht, ist Folgendes zu lesen<sup>1)</sup>:

---

<sup>1)</sup> Als ich jene Ueberschrift las, wurde meine Begierde, über die Constitution des Isatogensäureäthers Auskunft zu erhalten, im hohen Maasse angespannt. Desto grösser die Enttäuschung, als ich von dem, was die Ueberschrift verspricht, gar nichts fand.