

Bei Cyanquecksilber erhält man nur dann eine Zersetzung und demnach ein blausäurehaltiges Destillat, wenn man etwas blankes metallisches Zink zusetzt. Die Gegenwart von schwefelsaurem Kali, Ferro- und Ferridcyankalium, Rhodankalium und Ammonsalzen stört die Reaction nicht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber die Reaction auf Alkohol mit einer Lösung von **Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure** habe ich in dieser Zeitschrift **21**, 576 und **23**, 425 berichtet und darauf hingewiesen, dass ihr nach den Versuchen von Tumsky, Gladstone und Tribe jedenfalls eine allgemeine Bedeutung nicht beigelegt werden könne.

Edmund W. Davy*), welcher die Reaction zuerst vorgeschlagen hat, wendet sich nun gegen die beiden letzten Autoren und führt an, dass auch die anderen zur Erkennung des Alkohols benutzten Reactionen nicht allein diesem zukommen, sondern ebenfalls auch von anderen organischen Verbindungen hervorgebracht werden können. Er hält deshalb für seine Methode die Brauchbarkeit in gewissen Fällen, z. B. zum Nachweis einer Verfälschung ätherischer Oele mit Alkohol, aufrecht und hebt ihre grosse Schärfe besonders hervor.

Ueber den **Verzuckerungsprocess der Stärke durch Säuren und die dabei auftretenden Zwischenproducte, lösliche Stärke, Dextrin, Maltose**. F. Salomon hat bereits früher eine Anzahl von Abhandlungen, welche mit dieser Frage in engster Beziehung stehen, publicirt; ich habe über dieselben in dieser Zeitschrift **21**, 111, 453 und 593 berichtet.

Neuerdings hat nun einerseits Salomon**) seine bisherigen Studien zusammengefasst und zugleich mit einer ganzen Anzahl neu ermittelter Thatsachen in einer grossen Abhandlung veröffentlicht, andererseits hat Ludwig Schulze***) die im engsten Zusammenhange mit

*) Chemical News **50**, 200.

) Journal für praktische Chemie [N. F.] **28, 82.

***) Journal für praktische Chemie [N. F.] **28**, 311.

Salomons Untersuchungen stehende, bereits in Aussicht gestellte Arbeit über die Elementarzusammensetzung der Weizenstärke publicirt.

Bezüglich der letzteren kann ich mich darauf beschränken, anzuführen, dass die Weizenstärke sich ebenso analysiren lässt wie die Kartoffel- und Reisstärke und dass Schulze bei der Verzuckerung nach Sachsse's Methode eine Zuckermenge erhielt, welche darauf schliessen lässt, dass 100 Theile Stärke 111,11 Theile Traubenzucker liefern. Solche Werthe ergaben sich sowohl aus dem specifischen Gewicht und dem Rotationsvermögen, als auch aus dem Reduktionsvermögen der entstandenen Traubenzuckerlösung. Hinsichtlich des letzten Punktes ist jedoch zu bemerken, dass Werthe, die mit obiger Angabe im Einklang stehen, nur erhalten wurden, wenn ziemlich genau einprocentige Traubenzuckerlösungen zu der Allihn'schen Bestimmungsmethode verwandt wurden, so dass also nahezu die ganze vorhandene Kupfermenge reducirt wurde. Waren die Lösungen verdünnter, so ergaben sich stets um etwa 2—3% höhere Reduktionswerthe, eine Erscheinung, die Salomon weder bei Kartoffel- noch bei Reisstärke beobachtet hatte.

Schulze und Salomon sind der Ansicht, dass diese eigenthümliche Erscheinung möglicherweise daher rührt, dass in der Weizenstärke noch eine Substanz vorhanden ist, oder bei der Inversion entsteht, die ebenfalls Kupferlösung zu reduciren vermag. *)

Die beiden Autoren dehnten ihre Studien ausser auf den eben genannten noch auf den Verzuckerungsprocess der Stärke unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren aus. Salomon untersuchte den Einfluss der Schwefelsäure, Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure; Schulze den der Essigsäure. Ich kann auf die Einzelheiten der ausführlichen Abhandlungen hier nicht eingehen und will nur die Ergebnisse derselben, meist mit den eigenen Worten der Verfasser, angeben.

Schulze sagt zusammenfassend:

Behandelt man Stärke mit verdünnter Essigsäure von mittlerer Concentration und zwar zunächst vier Stunden lang unter Druck, so erhält man eine Lösung, welche mit Jod eine rothe Färbung und mit Alkohol einen weissen Niederschlag gibt; dieselbe reducirt Fehling'sche

*) Wenn übrigens die Menge dieser Substanz irgend bedeutend wäre, so würde aus ihrer Existenz doch zu schliessen sein, dass die beobachtete Traubenzuckermenge nicht aus der ganzen zur Berechnung herangezogenen Stärkemenge herrührt und somit das Verhältniss 100:111,11 doch nicht absolut zutreffend wäre. W. F.

Lösung nur in sehr geringem Maasse, besitzt aber ein ziemlich starkes Reductionsvermögen. Durch Alkohol lässt sich hieraus ein Dextrin und zwar die von Bondonneau als Dextrin bezeichnete Modification fällen. Es ist also durch die vierstündige Einwirkung die Stärke fast ausschliesslich in Dextrin umgewandelt worden, welchem nur Spuren von Traubenzucker beigemischt sind.

Wird die Einwirkung der Essigsäure weiter fortgesetzt, so nimmt, wie man an von Zeit zu Zeit gezogenen Proben erkennen kann, das Reductionsvermögen allmählich zu, das Rotationsvermögen nach und nach ab. Diese beiden Erscheinungen stehen im innigsten Zusammenhange mit der immer mehr und mehr fortschreitenden Umwandlung von Dextrin in Traubenzucker. Es ergibt sich also aus diesen Untersuchungen, dass bei der Einwirkung der Essigsäure zunächst Dextrin und dann Traubenzucker gebildet wird.

Die Zusammenfassung der Salomon'schen Arbeit lautet:

1) Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht als eine Spaltung des Molecüls in Zucker und Dextrin aufzufassen, wie Musculus seiner Zeit behauptet hat, sondern beruht, wie schon Payen feststellte, auf einer gradweisen Umwandlung. Nach den im Laufe der Arbeit gesammelten Erfahrungen stellt der Process sich so dar, dass die Wirkung der Schwefelsäure zuerst darauf hinausgeht, das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen $C_6H_{10}O_5$ bestehende Stärkemolecül zunächst in die einfacher zusammengesetzte lösliche Stärke und dann in das noch einfachere Dextrin überzuführen. Dieser Vorgang vollzieht sich ungemein schnell, so dass die zweite Phase des Processes, die Hydratisirung des entstandenen Dextrins, also die Zuckerbildung fast gleichzeitig ihren Anfang nimmt.

Da die Zuckerbildung sehr innig sowohl mit der Zeitdauer, als auch mit der Concentration der angewendeten Säure verknüpft ist, so zwar, dass die doppelte Säuremenge in der Zeiteinheit eine doppelte Menge von Dextrin in Zucker überführt, so hat man sich den Vorgang ganz ähnlich dem Aetherbildungsprocess vorzustellen.

Die Schwefelsäure vereinigt sich mit einem bestimmten Theile des Dextrins, hydratisirt denselben und entlässt ihn wieder um sich sofort wieder mit einer neuen Quantität Dextrin zu vereinigen, diese gleichfalls in Zucker zu verwandeln und so fort.

2) Die durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärke gebildeten Körper sind der Reihenfolge nach: a. Lösliche Stärke,

b. Dextrin, c. Dextrose. Die Bildung von Maltose ist nicht anzunehmen.

3) Die Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren verläuft genau in demselben Sinne, wie sie durch anorganische Säuren herbeigeführt wird. Die organischen Säuren (Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure) wirken bedeutend schwächer, erzeugen aber keine anderen Producte als lösliche Stärke, Dextrin und Dextrose.

Diesen Folgerungen, die Salomon aus seinen Versuchen zieht, tritt Musculus*) entgegen und erklärt die Thatsachen für nicht genügend beweisend, um die von ihm seiner Zeit aufgestellte Spaltung der Stärke in Dextrin und Traubenzucker als unrichtig darzustellen. Specieell hebt er hervor, dass von ihm im Verein mit Gruber und von Mering, sowie von Dubrunfaut und von O'Sullivan die Bildung von Maltose aus Stärke bei der Einwirkung verdünnter Säure nachgewiesen worden sei.

Auch weist er darauf hin, dass Salomon bei seinem entscheidenden Endversuche, bei dem er eine bestimmte Stärkemenge mit Schwefelsäure kochte und von Zeit zu Zeit specifisches Gewicht, Reductions- und Rotationsvermögen prüfte, stets höhere Drehungswerthe erhalten hat, als der aus der Reduction berechneten Traubenzuckermenge und den eventuell neben derselben nur noch vorhandenen Dextrinmenge entspricht.

Salomon hat diese Abweichung nicht übersehen, er erklärt sie nur aus der von ihm beobachteten stärkeren Drehung des Dextrins in saurer Lösung gegenüber der in rein wässriger Lösung. Er hat jedoch das Studium aller dieser Verhältnisse als noch nicht vollkommen abgeschlossen bezeichnet.

In einer Entgegnung auf die Abhandlung von Musculus gibt Salomon**) die Möglichkeit der Maltosebildung zu, hält aber im Uebrigen seine Ansichten aufrecht und hebt besonders hervor, dass der Gehalt an Traubenzucker ein mit der Länge der Kochdauer gleichmässig wachsender sei, während bei der Theorie von Musculus in dem Moment, wo die Spaltung beendet ist und dann die Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker beginnt, eine sprunghafte Aenderung in der Menge des in einer bestimmten Zeit gebildeten Zuckers eintreten müsste.

Ich muss hinsichtlich der übrigen Angaben dieser beiden Abhandlungen auf die Originale verweisen und will nun noch einige von Salomon

*) Journal für praktische Chemie [N. F.] 28, 496.

**) Journal für praktische Chemie [N. F.] 29, 43.

als Material für die Untersuchung des Verzuckerungsprocesses ermittelte Daten über die Zwischenproducte, die bei dem Process auftreten, aus der ersten oben genannten Arbeit dieses Autors*) anführen.

Bezüglich der Maltose bestätigt Salomon, soweit er Versuche ausgeführt hat, vollkommen die Angaben von Soxhlet und Meissl**). Aus den specifischen Gewichtsbestimmungen des letzteren Autors berechnet der Verfasser folgende Tabelle zur Ermittlung der Gramme wasserfreier Maltose in 100 cc wässriger Lösung bei 17,5° C. (Wasser von 17,5° = 1).

Gramme Maltose	Specifisches Gewicht
1	1,00393
2	1,00785
3	1,01177
4	1,01568
5	1,01953
6	1,02340
7	1,02733
8	1,03123
9	1,03515
10	1,03900
15	1,05827
20	1,0774
25	1,0965
30	1,1155
35	1,1344
40	1,1532

Als analytisch wichtige Daten über die Maltose fasst Salomon folgende Eigenschaften zusammen:

- 1) Löslichkeit in Wasser und starkem Alkohol.
- 2) Unempfindlichkeit gegen Jod.
- 3) 10 g wasserfreie Maltose in 100 cc bei 17,5° C. = 1,0390 specifisches Gewicht.
- 4) 1 g wasserfreie Maltose in 100 cc bewirkt eine Ablenkung von

*) Journal für praktische Chemie [N. F.] **28**, 82.

) Vergleiche diese Zeitschrift **20, 440 und **22**, 114. Ich möchte zu diesen beiden früheren Referaten als Ergänzung noch je ein Wort hinzufügen um Missverständnisse zu vermeiden. Bd. 20 S. 441 Z. 2 von unten lies: 0,5 g wasserfreie Maltose; Bd. **22**, S. 114 bei V setze hinzu „im Wasserbade“. W. F.

8° im 200-Millimeterrohr des Jelett-Cornu'schen oder Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparates.

5) 1 g wasserfreie Maltose entspricht 1,13 g Kupfer (bei der Bestimmungsort nach Allihn).

Die lösliche Stärke*) erhielt Salomon durch Behandeln von Stärke mit 0,5 procentiger Schwefelsäure in der Siedehitze des Kochsalzbades, Entfernen der Säure durch kohlensaurer Baryt, wiederholtes Fällen mit Alkohol und Auflösen der Fällung mit Wasser, Eindampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz. Aus der erkalteten Lösung schied sich beim Stehen ein weisses Pulver ab, welches mit viel kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.

Der Verfasser erhielt so ein weisses, zartes, sehr voluminöses Pulver, das in kaltem Wasser fast unlöslich, von heissem zu einer klaren durchsichtigen, vollständig leichtflüssigen (nicht kleistigen) Flüssigkeit gelöst wird, aus der beim Eindampfen eine spröde, durchsichtige Masse erhalten wird. Concentriert man durch Eindampfen, so scheidet sich beim Erkalten sehr bald ein grosser Theil als weisses Pulver aus. Alkohol bewirkt selbst in verdünnten Lösungen bleibende Trübung, nach längerem Stehen fällt fast alles aus. Bei unvorsichtigem Alkoholzusatz erhält man eine schleimige, fadenziehende Masse.

Jodlösung färbt die Lösung der reinen Substanz tief blau, während sie bei Gegenwart von etwas Dextrin eine rothviolette Färbung hervorruft. Tannin fällt nicht, dagegen bewirkt Bleiessig einen ungemein starken Niederschlag.

Das specifische Gewicht einer einprocentigen Lösung fand Salomon zu 1,00400 respective 1,00402 bei 17,5° C.

Ein Reductionsvermögen der löslichen Stärke gegen Fehling'sche Lösung konnte der Verfasser, wenigstens unter den bei der Allihn'schen Methode einzuhaltenden Bedingungen, nicht constatiren.

Die specifische Drehung der löslichen Stärke fand Salomon zu $\alpha_{[j]} = 211,97^\circ$ und wenn man $\alpha_{[j]} : \alpha_{[D]} = 1,1142 : 1$ annimmt $\alpha_{[D]} = 190,24^\circ$.

Hieraus berechnet sich, dass 1 g lösliche Stärke in 100 cc gelöst eine Drehung von 11,01° im Jelett-Cornu'schen Apparat bewirkt, wenn eine 200 mm lange Schicht benutzt wird.

*) Vergleiche Musculus und Gruber, diese Zeitschrift 18, 109 und Zulkowsky, diese Zeitschrift 21, 578.

Musculus tritt in seiner oben citirten Abhandlung diesen Angaben insofern gegenüber, als er auf den Unterschied zwischen krystallisirter und amorpher löslicher Stärke aufmerksam macht und annimmt, dass Salomon nur die krystallinische Modification kennt.

Nach Musculus färbt Jodlösung die Lösungen der krystallisirten Modification, wenn sie verdünnt sind, rein roth, wenn sie concentrirt sind, rein blau, die der amorphen Modification immer blau*). Auch in trockenem Zustande färbt sich die lösliche Stärke mit Jod blau, unter gewissen Umständen aber gelb. Durch eine thierische Membran diffundirt die Lösung der krystallisirten Modification, wenn auch nur schwierig, die der amorphen überhaupt nicht, Fehling'sche Lösung wird durch die krystallisirte lösliche Stärke in dem Maasse reducirt, dass sie sechs Theile Kupfer fällt, wenn die gleiche Menge Traubenzucker 100 fällt**). Amorphe lösliche Stärke reducirt nicht.

Ueber Dextrin macht Salomon nur verhältnissmässig kurze Angaben; er hält die Existenz von mehreren Dextrinen noch nicht für erwiesen und gibt an, dass die von verschiedenen Autoren aufgestellten Verschiedenheiten in der Färbung durch Jod und im Reductionsvermögen sich durch Beimengungen von löslicher Stärke, Maltose und Traubenzucker erklären.

Er führt als »analytische Elemente« des Dextrins, wie er sie aus seinen allerdings nicht zahlreichen Versuchen ableitet, auf:

1) Fehling'sche Lösung wird durch Dextrinlösung unter den gewöhnlich bei Allihn's Methode herrschenden Bedingungen auch bei mehrere Minuten langem Kochen nicht reducirt.

2) Dextrin ist aus wässriger Lösung durch Alkohol fällbar.

3) Dextrin gibt mit Jodlösung keine Färbung.

4) Das specifische Gewicht einer 10 procentigen Dextrinlösung ist gleich 1,038 (respective 1,040).

5) Das specifische Drehungsvermögen des Dextrins in neutraler wässriger Lösung ist $\alpha_{[D]} = 216,5^\circ$ oder 1 g zu 100 cc gelöst gibt im 200-Millimeterrohre im Jellet-Cornu'schen Polarisationsapparat eine Ablenkung von $11,3^\circ$.

*) Enthält die Lösung der krystallisirten Modification etwas amorphe lösliche Stärke, so färbt Jod auch verdünnte Lösungen violett bis blau.

**) Wenn Salomon dies nicht gefunden, so liegt dies nach Musculus daran, dass er in zu verdünnter Lösung gearbeitet hat. Salomon hebt in seiner Entgegnung ausdrücklich hervor, dass seine Angabe sich auf nahezu einprocentige Lösungen beziehe, die keine Reduction ergäben.

6) Das spezifische Rotationsvermögen des Dextrins scheint in saurer Lösung höher zu sein als in neutraler.

Musculus stimmt mit Salomon überein in dem Punkte, dass in der verschiedenen Färbung mit Jodlösung kein genügender Unterscheidungsgrund zur Annahme mehrerer Dextrine liege, hält das Vorhandensein derselben deshalb aber für bewiesen, weil sich Dextrin darstellen lässt, das durch Diastase verzuckert wird und solches, was unverändert bleibt, und weil er bei seinen früheren Studien Dextrine von verschiedenem Rotations- und gleichem Reduktionsvermögen beobachtete, so dass diese Verschiedenheit nicht wohl durch einen Zuckergehalt erklärt werden könne.

In Bezug auf die Frage nach dem Reduktionsvermögen der Dextrine erklärt Musculus, dass es ihm nicht gelungen sei Dextrin ohne Reduktionswirkung zu erhalten. Von beigemengtem Zucker könne dieselbe nicht herrühren, da sich durch Hefe keine Gährung habe hervorrufen lassen.

Ueber Maltose hat A. Herzfeld*) Studien gemacht. Er stellt zunächst das bis jetzt Bekannte über die Eigenschaften der Maltose zusammen. Danach unterscheidet sich die Maltose von dem Traubenzucker durch etwas geringere Löslichkeit in Alkohol, stärkere Ablenkung des polarisirten Lichtes, geringeres Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung**).

Zur Darstellung der Maltose schlug Herzfeld folgenden, von dem Soxhlet'schen Verfahren etwas abweichenden Weg ein: 1 Kilo Kartoffelstärke wurde unter Vermeidung der Klumpenbildung verkleistert, der Kleister auf 10 l verdünnt, mit Malzaufguss***) versetzt und eine Stunde lang auf 57—60° erwärmt; hierauf wurde filtrirt und auf 2 bis 3 l eingedampft. Der erhaltene dünne Syrup wurde mit so viel 90 procentigem Alkohol versetzt, dass die entstehende Flüssigkeit 50—60 % Alkohol enthielt, kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Hierbei schied sich schon das meiste Dextrin ab, von welchem die Lösung mit einem Heber abgezogen wurde. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade zum fadenziehenden Syrup einge-

*) Liebig's Annalen **220**, 206.

) Vergleiche diese Zeitschrift **13, 457; **18**, 109; **20**, 440; **22**, 114, sowie den vorhergehenden Artikel p. 264.

***) 200 g gemahlenes Darmmalz werden mit 1 l Wasser von 30—40° einige Zeit digerirt und dann abfiltrirt.