

oxyd und Wasserstoff erzeugten Oxydations-Producten wurde zunächst Wasser, dann Kohlensäure absorhirt. Die Versuche ergaben:

Versuch No.	Menge des reducierten Goldes in g	Angewandte Holzkohlenmenge (getr. b. 110°) in g	Chlor-Menge des Filtrats in g	Dauer der Reaction Stunden	Kohlensäure g	Wasser aus $H + C_n H_n$ g	Kohlensäure aus $C_n H_n + CO$ g
I	0,0817	0,7365	n. best.	1,00	0,0069	0,0103	0,0028*)
II	0,1001	1,3976	0,0511	1,25	0,0073	0,0099	0,0024*)
III	0,0813	1,3768	n. best.	1,15	0,0060	0,0053	—
IV	0,1034	1,0220	0,0558	2,20	0,0049	0,0046	—
V	—	2,8292	0,4987	1,25	0,0043	0,0074	0,0010*)
VI	0,1825	2,6665	0,0956	1,15	0,0088	0,0087	—

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken: bei den Versuchen I bis III wurde grobe, bei IV bis VI feine Holzkohle verwandt; zu I und II rohe Holzkohle, zu III und IV Holzkohle, welche vorher mit salzsäurehaltigem Wasser, zu IV solche, welche mit verdünnter Salzsäure ausgekocht war. Die zu Versuch V benutzte Holzkohle wurde nach sorgfältigem Auswaschen zu Versuch VI angewandt. Bei Versuch V wurde Holzkohle ohne Goldchlorid mit 300 cc Wasser und 2 cc Salzsäure (1,12 sp. G.) 1 Stunde hindurch in der Siedehitze behandelt; bei den anderen Versuchen betrug ebenso die Flüssigkeitsmenge etwa 300 cc. Die feingepulverte Holzkohle V wurde vor und nach dem Versuche, nach Trocknung bei 110°, gewogen und es ergab sich ein Verlust von 0,0115 g entspr. 0,40 Proc.

Soweit diese vorläufigen Versuche — und es können nur III, IV und VI zur Beurtheilung herangezogen werden — sichere Schlüsse zulassen, scheint die Reduction des Goldchlorids nur durch chemische Wirkung zu erfolgen und es dürften neben Gold als Endproducte sich bilden: Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Salzsäure.

## Die Stärkebestimmung in den Getreidekörnern.

Von

Dr. Monheim.

Bei Gelegenheit einer grösseren Anzahl von Stärkebestimmungen in Getreidekörnern bot sich Veranlassung, die verschiedentlich angegebenen Methoden, namentlich die in letzter Zeit veröffentlichten, in einer eingehenden Untersuchung auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Es musste von vornherein davon

\*) Die geringen Gewichtsmengen sind nur als qualitativer Nachweis aufzufassen.

abgesehen werden, die Stärke in den Körnern durch directe Inversion mit Salzsäure in Zucker überzuführen, nachdem von Märker und Delbrück (Märker: Handb. d. Spiritusfabr. 4. Aufl. S. 93) die Umbildung der Cellulose in Zucker dabei festgestellt worden war; eine zur Bestätigung angestellte Analyse ergab bei der directen Inversion von Weizen einen um etwa 3,5 Proc. höheren Stärkegehalt, als man bei dem bewährten Lintner'schen Verfahren erhielt (Beleganalyse No. I 1a und 2a); letzteres hat bei einzelnen Analysen den Übelstand, dass es 7 bis 8 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. Die Faulenbach'sche Methode leidet an demselben Fehler; dieselbe beruht bekanntlich darauf, dass durch eine concentrirte Diastaselösung die Stärke in Zucker übergeführt und nach dem Abfiltriren von der Cellulose mit Salzsäure invertirt wird; zu der Umständlichkeit dieses Verfahrens kommt noch der weitere, von anderer Seite (Repert. 1886 S. 700) beobachtete Übelstand der schlechten Haltbarkeit der genau nach Vorschrift bereiteten Diastaselösung; auf die Prüfung dieses Verfahrens, das übrigens von Fresenius (Quant. Analyse Bd. 2 S. 614) angenommen worden ist, wurde daher nicht eingegangen; dagegen wurde die von Asboth (Repert. 1887 S. 299; Z. 2 S. 26) angegebene Methode mit verschiedenen Körnerfrüchten ausgeführt und die erhaltenen Ergebnisse mit denen der anderen Methoden verglichen. Dieselbe beruht darauf, dass die verkleisterte Stärke mit Barytwasser die Verbindung  $BaOC_{24}H_{40}O_{20}$  eingehen soll, welche durch 45 proc. Alkohol ausgefällt wird. Bei meinen Versuchen wurde auf die Prüfung der wissenschaftlichen Grundlage des Verfahrens, also die Entstehung der Barytstärkeverbindung  $BaOC_{24}H_{40}O_{20}$  nicht näher eingegangen; sie beschränkten sich lediglich darauf, einzelne Getreidearten nach der Asboth'schen Methode zu analysiren und die erhaltenen Zahlen mit den nach anderen Methoden erhaltenen zu vergleichen. Nach den Angaben des Verfassers musste man darauf vorbereitet sein, erhebliche Unterschiede hierbei zu erhalten; wie jedoch aus den unten angegebenen Beleganalysen hervorgeht, sind diese Unterschiede so ausserordentlich, die erhaltenen Zahlen auch theilweise so unmöglich, dass die Brauchbarkeit des Asboth'schen Verfahrens entschieden bestritten werden muss.

Als Grundlage für den Stärkemehlgehalt in den verschiedenen Getreidekörnern wurde das Lintner'sche Verfahren benutzt und wurden die bezüglichlichen Bestimmungen sowohl hier als auch von dem Chemiker einer

belgischen Brennerei zur Controlle ausgeführt; die erhaltenen beiderseitigen Resultate stimmten, wie aus den Beleganalysen I 2, II 1, III 1 hervorgeht, sehr gut überein. Von dem grössten Einfluss auf die Ergebnisse bei dem Asboth'schen Verfahren ist die Concentration der Barytlösung; mit derselben Lösung erhält man bei derselben Getreideprobe bei 2 oder mehreren Analysen allerdings gut übereinstimmende Resultate; bei sämtlichen Beleganalysen sind die Getreideproben doppelt nach der Asboth'schen Methode bestimmt worden und stimmten bei derselben Lösung die Resultate immer gut unter einander; diese Controllanalysen sind als unwesentlich unter den Beleganalysen nicht aufgeführt. Wenn aber diese unter sich übereinstimmenden Analysen, z. B. beim Mais 77,76 Proc. Stärkemehl ergeben, ein Gehalt, der nie beobachtet worden ist, während nach der Lintner'schen Methode von 2 Analytikern nahezu übereinstimmend 65,77 bez. 65,8468 Proc. gefunden werden (Beleg No. III 1), so kann das unmöglich richtig sein. Wenn ferner beim Weizen nach Lintner 65,844 bez. 65,98 Proc. gefunden werden, die directe Inversion mit Salzsäure, wobei doch von vornherein ein zu hohes Resultat vorausgesetzt werden muss, nur 69,391 Proc. ergibt, während das Asboth'sche Verfahren 70,20 Proc. nachweist (Beleg I 1, 2, 3), so ist die Richtigkeit dieses Resultats von vornherein ausgeschlossen. Nimmt man dagegen bei der Asboth'schen Methode eine Barytlösung von anderem Titer, so ergeben sich, wie die Belege zeigen, ungeheuer abweichende und vollständig unmögliche Zahlen, die höchstens durch Zufall einmal mit denen nach anderen Verfahren übereinstimmen. Asboth schreibt vor, dass man eine Barytlösung von 0,3-Normal anwenden soll; es wurde daher die entsprechende Menge Barythydrat gelöst und in einem Falle auf 18 Th. Barythydrat 1 Th. Chlorbaryum zugesetzt; in den anderen Fällen wurde eine mehr oder weniger gesättigte Lösung von Barythydrat verwandt, wie dies die Titer der Beleganalysen angeben.

In den von Asboth angegebenen Beleganalysen, welche meist mit derselben Lösung gemacht sind und daher ebenso wie bei mir bei den einzelnen Controllanalysen gut übereinstimmende Resultate ergeben, muss es dennoch auffallen, dass die Procente Stärke sich in allen Proben dem Maximum an Stärkeprocenten in den betreffenden Substanzen nähern; ein Roggenmehl von 72,90 Proc. Stärke und ein Weizenmehl von 73,49 Proc. Stärke dürften nicht allzuhäufig vorkommen. Immerhin liegen diese Zahlen noch im Be-

reich der Möglichkeit, was bei den von mir angegebenen keineswegs mehr der Fall ist; dass die Analysen absolut genau nach der Vorschrift von Asboth und mit der denkbar grössten Sorgfalt ausgeführt worden sind, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung. Wenn die von mir verwandten Lösungen von Baryt nicht vollständig 0,3-Normal sind, wie Asboth vorschreibt, so liegt dies daran, dass beim Stehen stets ein Theil des Barythydrats auskrystallisirte. Darin kann jedoch unmöglich die Schwankung der Resultate begründet sein, da ja stets Baryt im Überschuss zur Bildung der Barytstärkeverbindung vorhanden war. Um jedoch auch diesen Einwand zu beseitigen, wurde eine Barytlösung von dem verlangten Titer dargestellt und mit derselben, ehe das Barythydrat auskrystallisiren konnte, die Bestimmung ausgeführt; das Resultat zeigte dieselbe Abweichung wie die übrigen Bestimmungen (Beleg I 4 d)<sup>1)</sup>.

#### Beleganalysen.

##### I. Weizen No. 1.

1. a) Das Weizenmehl direct mit Salzsäure invertirt und der Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt und auf Stärke berechnet: 69,39 Proc. Stärke.

2. a) Nach Lintner hier gefunden 65,844 Proc. Stärke;

b) nach Lintner in Belgien gefunden 65,98 Proc. Stärke;

c) Wassergehalt des Weizens hier gefunden 11,8 Proc.;

d) Wassergehalt des Weizens in Belgien gefunden 11,46 Proc.

3. Mit Barytwasser (auf 18 Barythydrat 1,0 Chlorbaryum) nach Asboth bestimmt.

a) Substanz 3 g. 10 cc Barytwasser erfordern 26,7  $\frac{1}{10}$  Normal HCl, Filtrat erfordert 13,7  $\frac{1}{10}$  HCl, Stärkegehalt 70,20 Proc.;

b) Substanz 3 g. 10 cc Barytw. erf. 26,2  $\frac{1}{10}$  HCl, Filtrat erf. 15,5  $\frac{1}{10}$  HCl, Stärkegehalt 57,78 Proc.;

4. Mit Barytwasser ohne Chlorbaryum.

a) Substanz 3 g. 10 cc Barytw. erf. 26,7  $\frac{1}{10}$  HCl, Filtrat erf. 15,2  $\frac{1}{10}$  HCl, Stärkegehalt 62,10 Proc.;

b) Substanz 3 g. 10 cc Barytw. erf. 25,8  $\frac{1}{10}$  HCl, Filtrat erf. 13,4  $\frac{1}{10}$  HCl, Stärkegehalt 66,96 Proc.;

c) Substanz 3 g. 10 cc Barytw. erf. 25,8  $\frac{1}{10}$  HCl, Filtrat erf. 15,5  $\frac{1}{10}$  HCl, Stärkegehalt 55,62 Proc.

<sup>1)</sup> Um die Nachrechnung der von mir gegebenen Beleganalysen zu ermöglichen, seien noch die Asboth'schen Factoren zur Berechnung der Stärke angegeben. Die Differenz zwischen dem Titer von 10 cc Barytwasser und der Anzahl cc  $\frac{1}{10}$  Normalsalzsäure, die zum Zurücktitriren verbraucht werden, ist, da 50 cc Barytwasser zur Anwendung kommen, zunächst mit 5, dann mit dem Factor 0,0324 (1 Äqu. Baryt entsprechende Stärke) zu multipliciren und soll man so die Stärkemenge in Grammen für die angewandte Substanzmenge erhalten. In Beleg I 3a stellt sich die Rechnung so, dass die Differenz zwischen 26,7 und 13,7 = 13 zunächst mit 5 (= 65), dann mit 0,0324 (= 2,106) multiplicirt wird. 2,106 soll dann die Menge Stärke in 3 g sein, was einen Procentgehalt von 70,2 Proc. ergibt.

d) Substanz 3 g. 10 cc Barytw. erf. 32,6  $\frac{1}{10}$  HCl, Filtrat erf. 22,2  $\frac{1}{10}$  HCl, Stärkegehalt 56,16 Proc.

## II. Weizen No. 2.

1. a) Nach Lintner hier gefunden 62,084 Proc.;  
b) - - in Belgien - 62,77 -  
c) Wassergehalt des Weizens hier gefunden 10,75 Proc.;

d) Wassergehalt des Weizens in Belgien gefunden 10,35 Proc.

2. Mit Barytwasser (auf 18 Th. Barythydrat 1 Th. BaCl). Substanz 3 g. 10 cc Barytw. erf. 26,7  $\frac{1}{10}$  HCl, Filtrat erfordert 12,4  $\frac{1}{10}$  HCl, Stärkegehalt 77,22 Proc.

## III. Mais.

1. a) Nach Lintner hier gefunden 65,846 Proc.;  
b) - - in Belgien - 65,77 -  
c) Wassergehalt des Mais hier gef. 11,575 Proc.;  
d) - - in Belgien - 11,65 -

2. Mit Barytwasser mit (1 Th. BaCl auf 18 Th. Barythydrat).

a) Substanz 3 g. 10 cc Barytw. erf. 26,8  $\frac{1}{10}$  HCl, Filtrat erf. 12,4  $\frac{1}{10}$  HCl, Stärkegehalt 77,76 Proc.

Das Verfahren von P. Zipperer (Repert. 1886 S. 700; Z. 1, S. 58) bietet im Princip nichts Neues, da es ebenso wie die Erhitzung im Druckfläschchen auf der Überführung der Stärke in die lösliche Form beruht. Allerdings kann man mit dem Soxhlet'schen Dampftopf mehrere Bestimmungen (bis 7) zu gleicher Zeit machen; der ziemlich hohe Preis des Dampftopfes (für 7 Bestimmungen 150 M., für 4 Bestimm. 110 M., für 3 Bestimm. 80 M. von Gust. Esser, München) dürfte die Anschaffung desselben nur für grössere Laboratorien zugänglich machen; die Zeitdauer für die Analysen ist bei dem Soxhlet'schen Dampftopf dieselbe wie auch bei dem Verfahren mit dem Lintner'schen Druckfläschchen. Bei Anwendung des letzteren werden bekanntlich 3 g Getreidemehl mit 50 cc Wasser in dem Druckfläschchen im Paraffinbade bei 135 bis 140° 4 Stunden lang erhitzt, alsdann filtrirt, ausgewaschen, und nach Verdünnung auf 200 cc 3 Stunden lang im Wasserbade in einem Kolben mit aufgesetztem langen Glasrohr mit 20 cc Salzsäure invertirt und in der neutralisirten und filtrirten Flüssigkeit, welche auf 500 cc verdünnt worden, mit Fehling'scher Lösung der Zuckergehalt bestimmt und daraus der Stärkegehalt durch Multiplication mit dem Factor 0,916 berechnet. In einem genügend grossen Paraffinbade, welches mit einem Deckel mit 6 Löchern für die einzusetzenden Druckflaschen versehen ist und mit einem einzigen Bunsen'schen Brenner auf der nöthigen Temperatur gehalten werden kann, lassen sich 6 Bestimmungen zu gleicher Zeit ausführen; eine solche Einrichtung würde sich höchstens auf 35 bis 40 M. stellen. Das von Zipperer angeführte häufige Springen der Deckgläser

lässt sich vollständig umgehen, wenn man das Fläschchen zunächst mit einer Kautschukplatte, der man zweckmässig etwas Guttaperchapapier unterlegt, schliesst und darauf eine genügend dicke Bleiplatte oder wenn diese nicht zur Hand ist, eine Münze (2 Pfennig-Stück) auflegt.

Am besten füllt man die Flasche mit heissem Wasser auf, lässt absitzen und giesst zunächst vorsichtig durch einen Trichter mit etwas Glaswolle ab, spült dann den in der Druckflasche enthaltenen Rückstand mit heissem Wasser nochmals nach, bringt nach dem Abfließen die ganze Masse auf den Trichter und wendet jetzt erst die Luftpumpe an. So gelingt es in 10 Minuten zu filtriren; das Filtrat wird wie oben bereits angegeben behandelt und auf 500 cc verdünnt.

In einigen Lehrbüchern wird angegeben vor der Bestimmung mit Fehling'scher Lösung mit Bleiessig zu entfärben. Wenn man auf 500 cc verdünnt, so ist die Entfärbung vollständig überflüssig; wendet man aber Bleiessig an, so muss der Überschuss unbedingt vorher, sei es durch 1 proc. verdünnte Schwefelsäure wie König angibt oder durch Sodalösung entfernt werden; bei der Ausführung von 2 Zuckerbestimmungen in den nun auf 500 cc verdünnten Flüssigkeiten und den mittels 5 cc Bleiessig entfärbten Flüssigkeiten ergaben sich nicht unbedeutende Unterschiede. In einem Falle ergab die von der Inversion von Weizen herrührende Flüssigkeit:

Ohne Bleiessig: 5 cc Fehling'sche Lösung erfordern 12,3 cc der Zuckerlösung.

Mit Bleiessig: 5 cc Fehling'sche Lösung erfordern 13 cc der Zuckerlösung.

Im zweiten Falle ergab die von der Inversion eines anderen Weizens herrührende Flüssigkeit:

Ohne Bleiessig: 5 cc Fehling'sche Lösung erfordern 11,6 cc der Zuckerlösung.

Mit Bleiessig: 5 cc Fehling'sche Lösung erfordern 12,1 cc der Zuckerlösung.

Bleibt also ein Überschuss von Bleiessig in der Lösung, so werden die Resultate zu niedrig ausfallen; das Ausfällen des Bleies aber macht das Verfahren noch um vieles zeitraubender, als es ohnedies schon ist.

Es erübrigt noch, Einiges über die Bestimmung des Zuckers in zuckerhaltigen Flüssigkeiten mittels der Fehling'schen Lösung zu erwähnen; es findet sich meistens angegeben, dass man die Fehling'sche Lösung kochen und dann so lange von der Zuckerlösung zusetzen soll, bis die Blaufärbung verschwindet. Nach den hier gemachten Beobachtungen tritt in dem Falle, dass man die Zuckerlösung allmählich der

kochenden Fehling'schen Lösung zusetzt, niemals eine scharfe Endreaction ein; es ist vielmehr unbedingt nothwendig, die ganze zur Reduction erforderliche Zuckerlösung in einem Strahle zuzusetzen. Das im hiesigen Laboratorium zur Anwendung kommende Verfahren der Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung geschieht in der Weise, dass 5 cc Fehling'scher Lösung in einer Porzellanschale mit 15 cc Wasser verdünnt und dann bis zum Sieden erhitzt werden; man lässt dann aus einer Bürette eine gewisse Menge der entsprechend verdünnten Zuckerlösung zufließen, und zwar in einem Strahle; man geht beim Zufließenlassen der Zuckerlösung in derselben Weise vor, wie beim Wägen; sind z. B. 10 cc Zuckerlösung zu viel, so wird man auf 5 heruntergehen, ist dies zu wenig, auf 7 steigen u. s. w. Bei einiger Übung gelingt es stets die richtige Menge bis auf  $\frac{1}{10}$  cc genau in 3 bis 4 Versuchen zu finden. Nachdem man die Zuckerlösung zu der Fehling'schen Lösung hat zufließen lassen, kocht man genau 2 Minuten und beurtheilt dann die Reaction nach der Farbe; ist dieselbe grünlichgelb, so ist zu viel Zuckerlösung zugesetzt und man nimmt nach oben entwickelten Grundsätzen entsprechend weniger; ist die Flüssigkeit nach dem Kochen noch blau, so muss mehr zugesetzt werden. Die vielfach und auch bei Fresenius angegebene Prüfung mittels Ferrocyankaliumlösung, ob noch Kupfer vorhanden sei, hat sich nach den diesseitigen Versuchen als durchaus unbrauchbar erwiesen. Giesst man die stark alkalische, heisse Flüssigkeit, worin das Kupferoxydul suspendirt ist, durch ein Filter, so dringt immer etwas von dem Kupferoxydul mit durch und ergibt mit Ferrocyankaliumlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure die Kupferreaction weit über den Endpunkt hinaus; selbst die Anwendung von 2- und 3fachen Filtern vermag dies nicht zu verhindern. Wenn man aber gar, wie auch Fresenius (Quantitative Analyse Bd. 2 S. 593) angibt, nach der Soxhlet'schen Abänderung, welche Fresenius zur Ausführung empfiehlt, 25 cc Kupferlösung und 25 cc Seignettesalzlösung unverdünnt nimmt, diese erhitzt und nach dem Kochen mit der Zuckerlösung durch ein Faltenfilter giesst, so wird dies in fast allen Fällen durch die stark alkalische, heisse Flüssigkeit reissen; in dem Filtrat aber wird, wenn auch das Filter ausnahmsweise ganz bleiben sollte, niemals durch Ferrocyankalium die Endreaction zu erkennen sein; ausserdem ist es eine ganz überflüssige Verschwendung von Reagentien, jedesmal 50 cc Fehling'sche Lösung zu verarbeiten.

Merkwürdiger Weise findet sich diese, wie man sich leicht überzeugen kann, in dieser Weise durchaus unausführbare Methode der Zuckerbestimmung auch in der Weinanalyse von M. Barth für die Bestimmung des Zuckers im Wein angegeben. Arbeitet man in oben entwickelter Weise mit 5 cc Fehling'scher Lösung, so tritt die Farbenveränderung so scharf ein, dass sich bis auf 0,1 cc absolut genau bestimmen lässt.

Nach den oben angeführten Beobachtungen und den Beleganalysen muss behauptet werden, dass keines der bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren das Lintner'sche oder auch das auf denselben Grundsätzen beruhende Zipperer'sche mit dem Soxhlet'schen Dampftopfe an Sicherheit der Ausführung und Gleichmässigkeit der Resultate erreicht. Dem Asboth'schen Verfahren haften jedoch grosse Unregelmässigkeiten an.

Köln, im Januar 1888.

### Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.

#### 1. Studien über die Analyse von Rohstoffen und Producten der Eisenindustrie.

Von

C. Meineke.

[Fortsetzung v. S. 7.]\*)

#### c) Über die Bestimmung des Phosphors durch Molybdänfällung.

Wirkt Mangan der Fällung entgegen?

Welches auch der Grund sein mag, dass durch einfaches Auflösen von Eisen in Salpetersäure nicht aller Phosphor durch Molybdänlösung fällbar wird, darin waren bisher alle Chemiker einig, dass es, um ihn vollständig fällbar zu machen, nur einer sehr energischen Oxydation bedarf. Allein A. Tamm<sup>1)</sup> sieht auch in dem Mangan einen Körper, welcher, wenn in grösseren Mengen vorhanden, die Fällung wesentlich beeinträchtigt, so dass auch „sein Verfahren (Erhitzen der trocknen Nitrats auf mindestens 200°) bei sehr manganreichen Eisenlegirungen wie Spiegeleisen und in noch höherem Grade Manganeisen sehr variirende Phosphorgehalte gibt, die der Hälfte bis

\*) In der ersten Abhandlung habe ich leider folgende Satzfehler übersehen:

S. 4 Sp. 2 Z. 19 v. o.:  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2$  statt  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{C}_4\text{O}_4$ .

„Tabelle Spalte 6: desgl.

S. 6 Sp. 2 Z. 6 v. u.: 0,3 g statt 3 g.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1887 S. 628; Z. 2 S. 37.