

spricht. — Vorerst möchte ich auf eine Angabe in Dammer's Handwörterbuch aufmerksam machen; man findet dort, dass die Verbindung in starker Hitze flüchtig sei. Diese Angabe stimmt mit meinen Glühversuchen nicht überein. Die Verbindung ist als solche nicht flüchtig, selbst bei Weissglut nicht, wohl aber wird sie in starker Hitze zersetzt, indem Cyan und Stickstoff entweichen, während das zurückbleibende Titan in Titansäure übergeht. —

Das Molekulargewicht der Verbindung $Ti_5 CN_4$ beträgt: 318;

$$\begin{array}{l} 5 Ti = 250 \\ C = 12 \} = 68 \text{ verflüchtigen} \\ 4 N = 56 \} \text{ sich beim Glühen.} \end{array}$$

Molekulargew. = 318

Es enthalten: 100 g $Ti_5 CN_4$ = (100. 250): 318 = 78,616 g Titan, diese nehmen $(32.78,616) : 50 = 50,314$ g Sauerstoff auf und liefern 128,93 g Titansäure.

Ferner 100 g $Ti_5 CN_4$ verlieren (68. 100): 318 = 21,383 g Cy + N. Ziehen wir den Glühverlust von der Sauerstoffzunahme ab, so erhalten wir $50,314 - 21,383 = 28,931$ Proc. Glühzunahme. Es wurden nun gefunden, statt theoretisch 28,931 Proc. nur 28,90, 29,06 und 29,00 Proc. Glühzunahme. Statt theoretisch 128,93 Proc. Titansäure fanden wir 128,72 Proc. Titansäure. Die Unterschiede zwischen den gefundenen und berechneten Werthen sind so gering, dass man die Formel $Ti_5 CN_4$ als die der Verbindung zukommende betrachten kann. Ich behalte mir vor, später auch über die chem. Zusammensetzung des Materials zu berichten, in welchem Cyantitanstickstoff eingelagert war.

Duisburg-Hochfeld, Februar 1888.

Über die Bestimmung von Stärke mittels Baryt.

Von
Friedrich Seyfert.

Das Verfahren, Stärke mittels Baryt zu bestimmen, welches von Asbóth (Repert. 1887 S. 299; Z. 2 S. 26) empfohlen hatte und welches kürzlich von Dr. Monheim (S. 65 d. Z.) für wenig brauchbar erklärt wurde, war Verfasser schon früher einmal näher zu prüfen veranlasst.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass bei dem jetzt allgemein üblichen Verfahren, die Stärke als Dextrose mittels Fehling'scher Lösung zu bestimmen, der Process, welcher bezweckt, die Stärke zu lösen und

die Reduction der Fehling'schen Lösung wohl auseinander zu halten sind. Das Ergebniss des letzteren Proesses lässt nur relativ auf die wirklich vorhanden gewesene Menge Stärke schliessen, wie ja in dem von Soxhlet aufgestellten Satze liegt: Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reduktionsvermögen. Von Reduction nach stöchiometrischen Verhältnissen ist nicht die Rede. Hieraus folgt, dass man nicht ohne weiteres erwarten darf, in einer Zuckerlösung von unbekanntem Gehalte die wirklich darin vorhandene Menge Dextrose genau ermitteln zu können, wohl aber ist es möglich, stets genau dieselbe Menge reducirtes Kupfer bei der Analyse zu erhalten, wenn man immer auf dieselbe Menge Kupfer in Fehling'scher Lösung dieselbe Menge Dextrose wirken lässt. Arbeiten daher zwei Chemiker an der Bestimmung der Stärke in ein und derselben Probe, so werden sie, falls beiderseits dieselben Verhältnisse eingehalten werden, nach der „Kupfermethode“ zu genau übereinstimmenden Ergebnissen gelangen können. Dagegen ist nicht ohne weiteres vorauszusetzen, dass der Befund eben so gut mit dem Ergebnis übereinstimmen wird, das nach einer Methode, wie die von Asbóth's, erlangt wurde, wobei die wirklich vorhandene Menge Stärke als solche in einer unlöslichen Verbindung ausgefällt werden soll.

Daher lässt sich, wenn es sich um Bestimmung der Stärke in Früchten handelt, der Beweis für die Richtigkeit eines Verfahrens, wie das von Asbóth's, nicht ganz streng damit führen, dass ihre Ergebnisse mit denjenigen der Kupfermethode übereinstimmen; das Umgekehrte wäre richtiger. Aus demselben Grunde lässt sich auch nichts dagegen einwenden, wenn der Beweis damit geführt wird, dass der ermittelte Stärkegehalt sehr gut in den Rahmen der vollständigen Analyse der untersuchten Körnerfrüchte passt, d. h. mit dem prozentischen Gehalte an Rohprotein, Rohfett, Rohfaser, Asche und Feuchtigkeit zusammen eine Zahl gibt, welche von 100 im ungünstigen Falle um nur 0,51 Proc. abweicht. Allerdings wäre dann die Zusammensetzung jener Früchte als merkwürdig einfach anzunehmen.

Es ist indessen wichtig zu wissen, ob das Verfahren unter verschiedenen Verhältnissen übereinstimmende Resultate liefert. Nach dieser Richtung hin wurde Folgendes ermittelt.

Zur Untersuchung diente eine Reihe verschiedener Kartoffelproben, welche getrocknet auf der Dreelf'schen Mühle sehr fein gemahlen worden waren; denn da die Stärke

nur im vollkommen verkleisterten oder gelösten Zustande mit Baryt quantitativ fällbar ist, so muss sie in den Zellen des Pflanzen Gewebes durch Wasser leicht angegriffen werden können, und dieser Vorgang kann durch eine feine Mahlung nur sehr gefördert werden.

Die auf ihren Stärkegehalt zu untersuchende Probe hat man nach der gegebenen Vorschrift $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit ungefähr 150 cc Wasser zu verkleistern, dann setzt man 50 cc titrirter Barytlauge zu und füllt mit 45 proc. Alkohol auf 250 cc auf. Das nicht an Stärke gebundene Baryumoxyd wird durch Titiren der über dem Niederschlag stehenden, völlig geklärten Lösung ermittelt.

Da auf die Titerstellung von Barytlauge und Säure sehr viel ankommt, so wurde für den vorliegenden Zweck der Titer so scharf wie möglich ermittelt, nämlich mit Hilfe von Schwefelsäure und wasserfreiem Natriumcarbonat, wodurch es möglich ist, ohne weiteres den Titer von derjenigen Menge Barytwasser zu erhalten, die bei der Analyse verwendet wird und von mindestens der jener entsprechenden Menge Säure. Die Berechnung der Analysen wird zwar weniger bequem, aber weit genauer, als wenn nur 10 cc Barytlösung eingestellt werden. Überdies gibt ja bei den Maassverhältnissen, an die man bei Ausführung der Analysen gebunden ist, ein Unterschied von 0,05 cc beim Zurücktitiren des nicht von der Stärke gebundenen Baryumoxydes im Procentgehalte der Stärke einen Unterschied von 0,2 Proc., falls 3 g Substanz angewendet wurden; bei 0,1 cc mehr oder weniger hat man schon 0,5 Proc. Unterschied im Stärkegehalte. Bei Verwendung von 2 g Trockensubstanz desselben Untersuchungsgegenstandes steigt dieser Unterschied für 0,1 cc auf etwa 0,9 Proc. Stärke.

Aus diesem Grunde wurde ein Filtriren der über dem Niederschlag im Kölbchen stehenden Flüssigkeit vermieden und dieser die zur völligen Klärung nötige Zeit gelassen, wodurch die Kohlensäure der Luft als Fehlerquelle ausgeschlossen blieb. Aus der Formel $(C_{24}H_{40}O_{20}) \cdot BaO$ für die Barytstärke folgt, dass die Menge des an Stärke gebundenen Baryumoxydes mit 4,235 zu multipliciren ist, um diese zu finden.

Die zu dem Verfahren nötige Barytlauge soll mindestens 0,3 Normal sein, in 2 l also 45,9 g BaO enthalten. Eine stärkere als 0,4 Normal-Barytlauge lässt sich überhaupt nicht erhalten, denn die Löslichkeit des Baryumoxydes wird innerhalb der Grenzen, in welchen die Temperatur eines Zimmers schwanken kann, stark von dieser beeinflusst. In der kühleren Frühjahrszeit

gelang es z. B. eine Lauge zu halten, welche in 50 cc 1,2579 g BaO, also 50 g in 2 l enthielt, während der wärmeren Sommerszeit hielt sich eine Lauge mit 1,5986 g BaO in 50 cc, welche in 2 l also 64 g BaO enthielt. Diese letztere Lauge schied, als im September die Temperatur zeitweilig auf 10° gesunken war, in der Flasche wie in der Bürette grosse Krystalle von Baryumhydroxyd ab und enthielt danach nur noch 1,2048 g in 50 cc, das sind 48 g BaO in 2 l. In der Litteratur finden sich Angaben über das Verhältniss der Löslichkeit von Baryumhydroxyd in Wasser, wonach dasselbe 1 : 20 beträgt; jene bedürfen daher einer Berichtigung, indem das Verhältniss bei mittlerer Temperatur etwa 1 : 40 ist (1 l enthielt 2,5 g Chlorbaryum).

Zunächst wurde an ganz reiner Stärke geprüft, ob bei genauer Einhaltung des vorgeschriebenen Verfahrens immer nur dieselben Ergebnisse erlangt werden. Aus je 2 g völlig trockener Stärke wurden Kleisterlösungen bereitet, in denen Klümpchen oder erst gequollene Stärketheile kaum mehr erkennbar waren. Eine halbe Stunde reicht aber für diesen Grad der Verkleisterung nicht aus, daher auch die untersuchten Kartoffelproben mindestens 1 bis 2 Stunden lang verkleistert wurden.

Zwei der bereiteten Kleisterlösungen, a und b, wurden auf 250 cc verdünnt, mit der Pipette wurden davon je 50 cc in ein 250 cc-Kölbchen gebracht und nach dem Barytverfahren behandelt, wobei besonders hervorzuheben ist, dass genau gleiche Volumina (50 cc) eines 46 proc. Alkohols zugesetzt waren. Ob man die Fällung mit Baryt warm oder kalt vornimmt, ist auf das Ergebniss ohne Einfluss. Nach 24 stündigem Stehen wurden von a und b 50 cc entnommen und mit Schwefelsäure titriert.

a: 12, 3 cc	b: 12,35 cc
12, 4 -	12,35 -
12,35 -	-

Von Kleisterlösung b waren 50 cc ebenfalls nach dem Barytverfahren behandelt, aber zum Absetzen absichtlich 40 Stunden lang stehen gelassen worden. Wie vorher wurden 50 cc mit 12,35 cc Schwefelsäure zurücktitriert.

$$\begin{aligned} \text{Titer: } 50 \text{ cc Barytwasser} &= 67,0 \text{ cc Schwefelsäure} \\ &\quad \begin{matrix} 1 \\ - \end{matrix} \\ &= 0,018768 \text{ g BaO} \end{aligned}$$

Legt man zur Berechnung obiger Analyse die Zahl 12,35 zu Grunde, so erhält man 0,417 g Stärke, also wenigstens 4 Proc. zu viel. Zweck des Versuches war aber nicht, die absolute Menge Stärke zu finden, sondern nur festzustellen, ob übereinstimmende Resultate erlangt werden können.

Der erstere Zweck wäre schon deswegen verfehlt, weil jeder Fehler mit $5 \times 5 \times 4,235 \times 50$ d.h. etwa 5000 sich vervielfacht. Die Frage, ob die Methode übereinstimmende Resultate liefert, ist in Anbetracht der verdünnten Titerflüssigkeiten vollkommen zu bejahen, trotzdem ist sie, wie weiterhin ersichtlich wird, nicht unbedingt zuverlässig.

Von einer Reihe Kartoffelproben wurden 2 g (Trockensubstanz) mit etwa 150 cc Wasser 2 Stunden lang verkleistert. Die Flüssigkeit ward unter Zusatz von 50 cc Barytlauge und mit 46 proc. Alkohol auf ein Volumen von 250 cc gebracht und über Nacht zur Klärung stehen gelassen. Die Paralleltitrurungen unterscheiden sich niemals um mehr als um höchstens 0,1 cc Schwefelsäure.

Der Zusatz von Alkohol hat den Zweck, die Löslichkeit der Barytstärke in Wasser aufzuheben; 45 proc. Alkohol ist nach der Vorschrift genügend, um in den angegebenen Verhältnissen die Barytstärke aus sehr verdünnten Lösungen abzuscheiden, und nach der Vorschrift kommt es nur darauf an, dass beim Auffüllen, von ungefähr 200 cc ab bis zur Marke 250 cc des Kölbchens, 45 proc. Alkohol benutzt wird, ob mehr oder weniger schien danach ziemlich belanglos.

Nun war es aber unverkennbar, dass die Analyse weit niedrigere Zahlen für den Stärkegehalt lieferte, wenn weniger Alkohol als 50 cc zugesetzt worden war, und dass die Ergebnisse da hoch ausfielen, wo im Kölbchen Raum für mehr als 50 cc des 46 proc. Alkohols geblieben war. Ausserdem, wenn 50 cc der geklärten Barytlösung mit einem gleichen Volumen des 46 proc. Alkohols gemischt und stehen gelassen wurden, setzte sich noch ein geringer flockiger Niederschlag ab und es schien, als ob zur vollständigen Ausfällung der Barytstärke eine grössere Menge Alkohol als 50 cc des 46 proc. nötig sei.

Die Kartoffelproben wurden nun nochmals analysirt, indem zur Verkleisterung nur etwa 125 cc Wasser angewendet wurden. Beim Auffüllen mit Alkohol wurden zunächst 50 cc eines 99 proc. Alkohols zugesetzt und dann ward das Volumen mit 46 proc. Alkohol ergänzt. Diesmal wurde beim Zurücktitriren mit Schwefelsäure durchschnittlich 1 cc weniger verbraucht, als bei der ersten Reihe Versuche, der Stärkegehalt war aber unwahrscheinlich hoch.

Umstehende Tabelle enthält eine Anzahl Beispiele beider Versuchsreihen I und II.

Nun schien es wünschenswerth, noch eine dritte Reihe Versuche anzustellen, um den Beweis, dass die Ergebnisse der Analyse

2 g trocken	I			II		
	50 cc zurück- titriert mit Schwei- felsäure cc	Stärke- gehalt im Mittel Proc.	50 cc zurück- titriert mit Schwei- felsäure cc	Stärke- gehalt im Mittel Proc.		
A	11,35	11,25	71,92	10,3	10,35	88,69
B	11,2	11,2	73,64	10,7	10,7	82,24
C	11,4	11,4	70,20	10,6	10,65	83,54
D	11,65	11,65	65,90	10,6	10,6	83,96
E	11,45	11,40	69,78	10,6	10,6	83,96
F	11,3	11,4	71,06	10,35	10,4	87,84
G	11,3	11,3	71,91	10,4	10,3	88,27
H	11,2	11,2	73,64	10,2	10,2	90,86
J	11,3	11,3	71,91	10,35	10,35	88,27

Titer: 50 cc Barytlauge = 77,4 cc Schwefelsäure = 1,257889 g BaO.

1 cc Schwefelsäure = 0,016252 g BaO.

von der vorhandenen Menge Alkohol abhängig sind, unmittelbar zu liefern.

2 g (Trockensubstanz) der Kartoffeln wurden mit 80 bis 120 cc Wasser 2 Stunden lang verkleistert, in ein Kölbchen von 250 cc Volumen gespült. Nach Zugabe von 50 cc Barytwasser wurde die Mischung auf 250 cc mit Alkohol ergänzt, dessen specifisches Gewicht und Menge genau bemerkt wurde. Aus der nachstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass die Anzahl der beim Zurücktitriren nöthigen cc Schwefelsäure von der Menge des vorhandenen Alkohols abhängig ist. Die Beispiele führen mindestens (K) auf 79,82 Proc., höchstens (J) auf 105 Proc. Stärke. Abgesehen davon, dass außer Stärke möglicherweise auch andere in der Kartoffel vorhandene organische Verbindungen sich mit Baryum verbinden und zu Boden fallen, beginnt natürlich auch bei einer gewissen Concentration des Alkohols Baryumhydrat als solches aus seiner wässerigen Lösung bei stärkerem Gehalte der Flüssigkeit an Alkohol (40 bis 50 Proc.) auszufallen. Wie ermittelt ward, blieben in 250 cc Alkohol von 23 Proc. in Lösung 2,0 g BaO, in ebenso viel 46 proc. Alkohol 0,9 g BaO. Nun sind bei Analyse 7 in Tabelle I in 9 proc. Alkohol 0,9 g BaO gelöst vorhanden, und bei Analyse derselben Probe in Tabelle III in 22 proc. Alkohol 1,1 g BaO, also sind die Grenzen der Löslichkeit des Baryumoxydes in keinem Falle erreicht (s. umstehende Tabelle).

Mit reiner Stärke (Kleisterlösung) wurde ganz dasselbe bestätigt, nämlich dass je nach der Menge Alkohol, welche bei Ausfällung der Stärke mittels Barytwasser in der Lösung zugegen ist, verschiedene Mengen Baryumoxyd in den Niederschlag übergehen. Je nach der Stärke des angewandten Alkohols kann man bei der Analyse ein und derselben Substanz auf einen ganz verschiedenen Stärkegehalt kommen. Arbeitet man mit ziemlich gleicher Alkoholstärke, so erhält man

III

	Alkohol	50 cc zurücktitriert mit Schwefelsäure cc	
	cc	Specif. Gewicht	
A	80	0,920 (50 Proc.)	7,6 7,6
B	80	-	7,5 7,5
D	80	-	7,6 7,55
L	80	-	7,6 7,55
M	100	-	7,4 7,4 2 Tage später
K	70	-	7,75 7,75 wieder 50 cc
F	85	0,895 (60 Proc.)	7,2 7,2 titriert.
J	80	-	7,1 7,15 6,8 cc
J	120	0,927 (46 Proc.)	7,2 7,15 6,8
H	100	-	7,35 7,35 7,0
N	110	-	7,25 7,25 6,95

Titer: 50 cc Baryt = 50,7 cc Schwefelsäure = 1,598558 g BaO.
1 cc Schwefelsäure = 0,031546 g BaO.

übereinstimmende Resultate. So sind bei J in Tabelle III das eine Mal 19,2 Proc. Alkohol, das andere Mal 22,1 Proc. Alkohol vorhanden. Wird die Vorschrift, nach welcher 50 cc 45 proc. Alkohols anzuwenden sind, streng eingehalten, so kommt man dem wirklichen Stärkegehalt jedenfalls am nächsten. Es dürfte aber sehr schwer oder unmöglich sein, für den Alkoholzusatz diejenige Grenze festzustellen, bei welcher die Barytstärke vollständig ausgefällt ist und sich keine anderen Baryumverbindungen abscheiden.

Bremen, Februar 1888.

Über polaristrobometrisch-chemische Analyse.

Von

H. Landolt.

[Schluss v. S. 117.]

3. Lösungen zweier activer Stoffe in einer inactive Flüssigkeit. Unter diesen Verhältnissen wird erstens Einwirkung des Lösungsmittels auf die specifische Drehung jeder der beiden activen Stoffe stattfinden und zweitens können sich die letzteren auch unter einander beeinflussen.

Eine quantitative Bestimmung der zwei Stoffe ist nur dann möglich, wenn die bezeichneten Wirkungen so schwach sind, dass sie außer Betracht fallen, und daher die specifischen Drehungen innerhalb der auftretenden Concentrationsgrenzen als constant betrachtet werden können. Diese Voraussetzung soll in der Folge stets gemacht werden.

Die Art der Analyse ist verschieden, je nachdem das Gesammtgewicht der beiden Stoffe bekannt ist oder nicht.

A. Es soll eine feste, nur aus zwei activen Bestandtheilen zusammengesetzte Substanz vorliegen. Man wählt von derselben g Gramme ab, löst zu 100 cc, bestimmt in einer Röhre von 1 dm Länge den Drehungswinkel α , und berechnet hieraus die specifische Drehung $[\alpha] = (100 \alpha) : 1 \text{ g}$. Enthält das Gemenge x Procante des einen Bestandtheils, dessen specifische Drehung $[\alpha]_x$ sein soll und y = 100 - x Procante des anderen Bestandtheils mit der specifischen Drehung $[\alpha]_y$, so ist:

$$[\alpha]_x \cdot x + [\alpha]_y \cdot (100 - x) = 100 [\alpha],$$

woraus folgt:

$$x = 100 \frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y} \quad (11)$$

$$y = 100 - x = 100 \frac{[\alpha]_x - [\alpha]}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}$$

Als Beispiel folgen einige Mischungen von Rohrzucker und Raffinose, für welche Creyd (Z. 2 S. 138) folgende Ablenkungen am Venzke'schen Saccharimeter und daraus durch Multiplication mit 0,3465 berechnete Drehungswinkel α_D gefunden hat:

	In 100 cc gelöst 20 g einer Mischung von		Beobachtete Ablenkung für die Rohrlänge 1 = 2 dm		Specifische Drehung der Mischung [α]
	Rohr- zucker	Raffi- nose	Venzke- sche Grade	Kreisgrade α_D	
I.	16 g	4 g	+ 85,45	+ 29,608	+ 74,02
II.	17 -	3 -	83,45	28,915	72,29
III.	18 -	2 -	81,13	28,112	70,28
IV.	19 -	1 -	79,00	27,374	68,43

Nimmt man folgende specifische Drehungen als constant an:

$$\begin{aligned} \text{Rohrzucker } [\alpha]_D &= + 66,5 = [\alpha]_x \\ \text{Raffinose } [\alpha]_D &= + 104,5 = [\alpha]_y \end{aligned}$$

so ergibt sich für den Procentgehalt an Rohrzucker in:

$$\begin{array}{cccc} \text{Mischung} & \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ & 80,21 & 84,76 & 90,05 & 94,92 \text{ Proc.} \\ \text{statt:} & 80 & 85 & 90 & 95 \text{ Proc.} \\ \text{Diff.:} & +0,21 & -0,24 & +0,05 & -0,08. \end{array}$$

Wollte man die Rechnung mit Venzke'schen Graden durchführen, so müssten die angegebenen specifischen Drehungen für Rohrzucker und Raffinose durch 0,3465 dividirt werden.

Wenn die specifischen Drehungen der betreffenden Stoffe sich nicht als constant ansehen lassen, aber ihre Änderung durch die Formel $[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c$ bekannt ist, so berechnet man aus dieser Werthe, welche den auftretenden Concentrationen möglichst nahe liegen, und setzt dieselben dann in Gleichung (11) ein. Auf solche Weise hat Hesse (Lieb. Ann. 182 S. 148) die Analyse von Gemengen verschiedener Alkaloide und