

nur im vollkommen verkleisterten oder gelösten Zustande mit Baryt quantitativ fällbar ist, so muss sie in den Zellen des Pflanzengewebes 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 Titriren 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 derjenigen 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 Zurücktitriren 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 nöthige 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 nöthige 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 titirt.

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 zurücktitirt.

Titer: 50 cc Barytwasser = 67,0 cc Schwefelsäure
= 0,018768 g BaO

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 Paralleltitrationen unterschieden 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 zurücktitrirt mit Schwefelsäure cc	Stärkegehalt im Mittel Proc.	50 cc zurücktitrirt mit Schwefelsäure cc	Stärkegehalt im Mittel Proc.	50 cc zurücktitrirt mit Schwefelsäure cc	Stärkegehalt 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 nötigen 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 wässrigen 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	
	cc	Specif. Gewicht	zurücktitrirt mit Schwefelsäure cc	
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
K	70	-	7,75	7,75
F	85	0,895 (60 Proc.)	7,2	7,2
J	80	-	7,1	7,15
J	120	0,927 (46 Proc.)	7,2	7,15
H	100	-	7,35	7,35
N	110	-	7,25	7,25

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 inactiven Flüssigkeit. Unter diesen Verhältnissen wird erstens Einwirkung des Lösungsmittels auf die spezifische 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 spezifischen 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 Gesamtgewicht der beiden Stoffe bekannt ist oder nicht.

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

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

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 Creydt (Z. 2 S. 138) folgende Ablenkungen am Ventzke'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 l = 2 dm		Specifische Drehung der Mischung $[\alpha]$
	Rohrzucker	Raffinose	Ventzke'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 spezifische Drehungen als constant an:

$$\text{Rohrzucker } [\alpha]_D = + 66,5 = [\alpha]_x$$

$$\text{Raffinose } [\alpha]_D = + 104,5 = [\alpha]_y$$

so ergibt sich für den Procentgehalt an Rohrzucker in:

Mischung	I	II	III	IV
80,21	84,76	90,05	94,92	Proc.
statt: 80	85	90	95	Proc.
Diff. + 0,21	- 0,24	+ 0,05	- 0,08.	

Wollte man die Rechnung mit Ventzke'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 $[\alpha] = A + Bc$ 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