

Erhalten wurden nach partieller Filtration von 500 cc in 375 cc Lösung 0,0123 g, also in 500 cc 0,0164 g Ba O.

3. Ein Manganeisenstein, mit sehr geringen Mengen Thonerde, hatte nach der Acetatmethode 0,74 Proc., nach der Bicarbonatmethode 0,81 Proc. Ba O ergeben.

Nach diesen Versuchen gibt die Bicarbonattrennung von Eisen einerseits und Kalk und Magnesia andererseits recht genaue Resultate, und das selbst wenn sehr grosse Mengen Kalk vorhanden sind.

Auch die Trennung des Eisens von Baryt ist noch genau, wenn letzterer in kleinen Mengen vorhanden ist, wie es in Manganeisensteinen der Fall zu sein pflegt.

— Bei grösseren Barytmengen hat man aber ein erhebliches Minus zu gewärtigen.

(Fortsetzung folgt.)

Über Verbindungen der Stärke mit den alkalischen Erden.

Von

C. J. Lintner.

Durch die von Asboth¹⁾ veröffentlichte Methode der Stärkebestimmung, welche bei einer Prüfung im hiesigen Laboratorium keine befriedigenden Resultate²⁾ ergab, sah ich mich veranlasst, das Verhalten der Stärke gegen Barytwasser eingehender zu prüfen. Dabei verwendete ich zugleich eine Beobachtung, die ich schon längst gemacht hatte, dass es nämlich auch mit Zuckerkalklösungen gelingt, die Stärke quantitativ als Kalkverbindung niederzuschlagen. Ich beschränkte daher meine Untersuchung nicht auf den Baryt, sondern dehnte sie auf Kalk und vorübergehend auf den Strontian aus. In erster Linie wurden die Versuche unternommen in der Absicht, zu prüfen, ob die Verbindungen der Stärke mit den alkalischen Erden einer quantitativen Bestimmung der ersteren überhaupt zu Grunde gelegt werden können. Die Versuche haben, wie ich gleich vorausschicken will, leider insofern ein negatives Resultat ergeben, als die Stärke

¹⁾ Report. 1887 S. 299; Z. 2 S. 26.

²⁾ Vgl. Monheim, diese Zeitschr. S. 65. Bei dieser Gelegenheit darf ich nicht unterlassen, einen Irrthum Monheim's zu berichtigten. M. spricht irrtümlicher Weise von einem Lintner'schen Verfahren der Stärkebestimmung. Ein solches gibt es nicht. Das von M. und allgemein angewandte Verfahren röhrt von Märcker her und fußt auf Beobachtungen von Stumpf und Delbrück. S. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation 3. Aufl. S. 113, 4. Aufl. S. 94.

nicht eine, sondern mehrere Verbindungen mit den alkalischen Erden bildet und es nicht gelungen ist, die Bedingungen so zu regeln, dass wesentlich nur eine Verbindung entsteht.

Folgende Stärkesorten wurden zu den Versuchen verwendet.

1. Lösliche Stärke aus Kartoffelstärke durch Einwirkung von 7,5 prozentiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur bereitet (vgl. J. pr. Chem. 34 S. 381). Die so erhaltene lösliche Stärke gibt mit Jod eine rein blaue Reaction, enthält nur Spuren von Erythrodextrin und reducirt Fehling'sche Lösung minimal.

Dieselbe enthielt:

84,72 Proc. Trockensubstanz	
0,22	- Asche
84,50	- Stärketrockensubstanz.

2. Prima-Kartoffelstärke:

81,61 Proc. Trockensubstanz	
0,21	- Asche
81,40	- Stärketrockensubstanz

3. Reisstärke (ausgewaschen bis zur neutralen Reaction):

84,07 Proc. Trockensubstanz	
0,42	- Asche
83,65	- Stärketrockensubstanz.

Qualitative Versuche. 1. Ba(OH)₂. Zur vollständigen Ausfällung der Stärke mit Barytwasser ist ein beträchtlicher Überschuss erforderlich (auf 1 g Reisstärke mit 75 cc Wasser verkleistert waren 25 cc bei gew. Temp. gesättigten Barytwassers erforderlich). Beim Arbeiten mit Stärkelösungen darf die Concentration 5 Proc. (bei gew. Stärke verbietet sich das von selbst) nicht überschreiten, da nur in verdünnten Lösungen ein schönflockiger, leicht auswaschbarer Niederschlag entsteht, welcher nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther ein weisses lockeres Pulver darstellt. In concentrirteren Lösungen erhält man einen schmierigen, fest am Boden klebenden Niederschlag, welcher sich nicht auswaschen lässt. Barytwasser fällt aus verdünnten Lösungen nur lösliche Stärke, kein Dexrin, auch nicht das der Stärke so nahestehende Erythrodextrin. Zeigt eine Erythrodextrinlösung einen Stich ins Violette, so kann man sicher sein, mit Barytwasser noch einen, wenn auch minimalen Niederschlag von Stärkebaryt zu erhalten. Die Färbung der Erythrodextrinlösung mit Jod ist roth, fast mit einem Stich ins Gelbe. Ich bin, nebenbei bemerkt, geneigt anzunehmen, dass alle violetten Abstufungen von Blau bis Rothviolett auf Mischungen von löslicher Stärke (blau) mit Erythrodextrin (roth) zurückzuführen sind und nicht etwa besondere Zwischenstufen zukommen. Unter Anwendung von wenig Alkohol erhält man

auch mit den Dextrinen Niederschläge mit Barytwasser, die in weissen Flocken ausfallend sich schön absetzen und viel angenehmer zu behandeln sind, als die Alkoholfällungen der Dextrine allein. Es ist so vielleicht ein einfacherer Weg zur Trennung der Dextrine gefunden. Die Dextrine werden durch längere Berühring mit Barytwasser zersetzt, was sich in einer Gelbfärbung der Lösung zu erkennen gibt, auch der bei Anwendung von Alkohol erzeugte Niederschlag färbt sich allmählich gelb, während Stärkebaryt tage-, ja wochenlang mit Barytwasser in Berühring sein kann, ohne seine weisse Farbe zu verlieren. Stärkebaryt aus löslicher und aus gewöhnlicher Stärke gewonnen unterscheiden sich dadurch, dass ersterer, mit heissem Wasser und durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt, eine filtrable Stärkelösung gibt, während bei letzterem unter den gleichen Bedingungen ein Kleister erhalten wird. Die gewöhnliche Stärke hat demnach durch die vorübergehende Überführung in die Barytverbindung nicht die Fähigkeit eingebüßt, Kleister zu bilden.

2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Kalkwasser gibt mit Stärkelösungen keinen Niederschlag. Auch mit Zulikowsky's löslicher Stärke konute ich keinen Niederschlag bekommen. Die Ursache hiervon liegt in dem zu geringen Kalkgehalt des Kalkwassers. Bereitet man sich concentrirte Kalklösungen in Form von Zuckerkalklösungen, so gelingt es leicht, die Stärke quantitativ als Stärkekalkverbindung auszufällen. Auch Zuckerkalklösung fällt nur Stärke, kein Dextrin.

3. $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Strontianlösungen geben mit Stärkelösungen einen Niederschlag von Strontianstärke. Doch gelingt es nicht mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem Strontianwasser, die Stärke quantitativ auszufällen. Ebensowenig gelingt es aber auch mit an Strontian reicheren Zuckerstrontianlösungen. Ja ein grosser Überschuss an Zuckerstrontianlösung bringt sogar den anfangs entstandenen Niederschlag wieder in Lösung. Unter Anwendung von wenig Alkohol jedoch kann man auch mit Zuckerstrontianlösung alle Stärke als Strontianverbindung ausfällen.

4. $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Da Zucker für Magnesia kein merkliches Lösungsvermögen besitzt, ist es unter den obigen Bedingungen nicht möglich, eine Stärkemagnesiaverbindung zu erhalten.

Quantitative Versuche. Da die Zuckerkalklösung vor dem Barytwasser mancherlei Vorzüge besitzt, insbesondere eine geringere Empfindlichkeit gegen Kohlensäure — Zuckerkalklösungen können ge-

raume Zeit an der Luft stehen, ohne sich zu trüben — so wurden zunächst eingehende Versuche mit Zuckerkalklösungen angestellt.

I. Versuche mit Zuckerkalklösung. Zur Bereitung der Kalklösung wurden 1 l 22 proc. Zuckerlösung mit 300 cc einer frisch bereiteten concent. Kalkmilch 1 Stunde unter wiederholtem Umschütteln digerirt. Von dem vollkommen klaren Filtrat brauchten 5 cc = 10,2 cc $\frac{1}{2}$ Norm. SO_3 .

Bei den folgenden Versuchen wurde der Einfluss der Concentration besonders berücksichtigt und zwar wurden in dieser Richtung geprüft:

1. Lösungen mit gleichen Stärkemengen, gleichen Zuckerkalkmengen und ungleicher Verdünnung.

2. Lösungen mit gleichen Stärkemengen, verschiedenen Zuckerkalkmengen und gleicher Verdünnung.

3. Lösungen mit ungleichen Stärkemengen, gleichen Zuckerkalkmengen und gleicher Verdünnung.

Die Ausführung der Versuche geschah folgendermassen: Beim Arbeiten mit löslicher Stärke wurden 10 g zu 500 cc gelöst und für die einzelnen Versuche die erforderlichen Mengen in die Messkörbchen einpippettirt. Von der gewöhnlichen Stärke wurden die erforderlichen Mengen lufttrockener Stärke abgewogen, in den Messgefässen mit den grösstmöglichen Wassermengen verkleistert und schliesslich ein Paar Minuten hindurch aufgekocht. Die Zuckerkalklösung wurde stets zu der abgekühlten Masse gesetzt, gelinde umgeschüttelt, dann aufgefüllt bis zur Marke und nun kräftig geschüttelt. Schon nach wenigen Augenblicken setzt sich der Niederschlag ab und die überstehende Flüssigkeit erscheint spiegelklar. Es wurde jedoch vorgezogen durch ein Faltenfilter zu filtriren, was ungemein rasch vor sich geht und wobei eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten wird. Vom Filtrat wurde eine abgemessene Menge mit $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure titriert und aus dem Ergebniss die von 100 Th. Stärke gebundenen Kalkmengen berechnet. Als Indicator wurde Lackmustinctur verwendet außer bei den Versuchen mit Strontian, bei denen Phenolphthalein angewendet wurde. Die einzelnen Versuchsergebnisse finden sich in umstehender Tabelle.

Wie sich aus dieser Versuchsreihe ergibt, wird mit zunehmender Verdünnung weniger Kalk gebunden. Bei 15 cc Kalklösung und einer Verdünnung auf 500 cc wurde die Stärke nicht mehr vollständig ausgefällt.

Starke-trockensubst. g	Zucker- kalklösung cc	Auf- gefüllt zu cc	Titriert vom Filtrat cc	Verbraucht $\frac{1}{10}$ N SO_3 ³⁾	Von 100 Th. Starke wurden gebunden Ca O	Bemerkungen
0,814	15	100	25	24,1	17,40	3 Versuche mit dem gleichen Resultat.
"	"	"	"	24,2	17,27	desgl.
"	"	"	"	24,3	17,13	2 Versuche mit gleichem Resultat.
"	"	150	"	16,4	16,71	4 Versuche mit gleichem Resultat.
"	"	250	50	21,5	13,58	3 Versuche mit gleichem Resultat.
"	"	500	—	—	—	Jodreaction im Filtrat.

Noch deutlicher tritt der Einfluss der Concentrationsverhältnisse in den folgenden beiden Versuchsreihen hervor:

Starke ts., g	Zucker- kalk- lösung cc	Auf- gefüllt zu cc	Titriert cc	Verbr. ^{*)} $\frac{1}{10}$ N SO_3	Von 100 Th. Starke gebunden Ca O
0,845	5	100		Jodreaction	
-	10	-	50	29,2	12,78
-	15	-	25	23,2	17,96
-	20	-	25	32,6	21,73
-	25	-	25	43,4	23,66
-	30	-	20	43,2	25,84

Bemerkung: Losliche Starke verwendet.

0,3380	25	150	25	35,1	28,59
0,5070	-	-	-	33,0	25,95
0,6760	-	-	-	31,6	22,94
0,8450	-	-	-	30,5	20,54
1,2675	-	-	-	27,1	18,20
1,6900	-	-	-	25,3	9,52

Bemerkung: Losliche Starke angewendet^{*)}. s. o.

*) 0,407	25	100	25	24,75	31,64
**) 0,4225	-	-	-	24,8	30,48

*) gewöhnl. Kartoffelstärke.

**) losl. Starke.

Die erhaltenen Resultate zeigen deutlich, dass, weit entfernt von einer Stärkekalkverbindung, offenbar deren mehrere existieren. Innerhalb der in den vorliegenden Versuchen eingehaltenen Concentrationsverhältnisse wurden im Minimum 9,52 Th. und im Maximum 31,64 Th. Kalk von 100 Th. Stärke gebunden. Diese Zahlen würden auf die Existenz von Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_4\text{CaO}$ und $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{CaO}$ hinweisen. Es ist nun wohl am wahrscheinlichsten, dass allen Stärkekalkverbindungen der Atomcomplex $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_4$ oder wenn wir die obigen Formeln, um Übereinstimmung mit den beim Baryt beobachteten Verhältnissen herbeizuführen, verdoppeln, der Atomcomplex $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8$ zu Grunde liegt, welcher je nach Umständen 1 bez. 2 bis 8 Mol. Ca O zu binden vermag und zwar werden, wie die obigen Versuche

³⁾ 15 cc Zuckerlkalklösung = 147 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Schwefelsäure. Der Titer war bei sämtlichen Versuchen der gleiche.

⁴⁾ 100 Th. Starke binden 8,64 Th. Ca O und Verb. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8(\text{CaO})_2$
12,96 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8(\text{CaO})_3$
17,28 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8(\text{CaO})_4$
21,60 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8(\text{CaO})_5$
25,92 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8(\text{CaO})_6$
30,24 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8(\text{CaO})_7$
34,56 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8(\text{CaO})_8$

zeigen, um so mehr Mol. Ca O gebunden, je mehr Theile Kalk innerhalb gewisser Concentrationsgrenzen auf 1 Th. Stärke vorhanden sind.

Nachdem einmal erwiesen war, dass mehrere Stärkekalkverbindungen existieren, war es nicht zu verwundern, wenn die einzelnen Versuche unter einander eine wenig befriedigende Übereinstimmung zeigten. Arbeitete man unter genau gleichen Bedingungen, so erhielt man wohl auch übereinstimmende Resultate. Man hatte aber die Bedingungen nicht so sicher in der Hand, dass das jedesmal gelang. Von der Idee ausgehend, dass es vielleicht möglich wäre die Schwankungen⁵⁾, welche sich aus der Concentration, durch das Volumen des Niederschlages u. s. w., in den Resultaten ergeben, durch Anwendung einer möglichst starken Verdünnung zu umgehen, führte zur folgenden Versuchsreihe, bei welcher 1 g lufttrockner Reisstärke mit Zuckerkalklösung zu 500 cc aufgefüllt wurde.

Starke los	Zucker- kalk- lösung cc	Auf- gefüllt zu cc	Titriert cc	Verbr. $\frac{1}{10}$ N SO_3	Von 100 Th. Starke gebunden Ca O
0,8365	25	500	50	20,5	13,38
-	-	-	-	-	13,38
-	-	-	-	20,4	13,60
-	-	-	-	-	13,60
-	-	-	-	-	13,60
-	-	-	-	20,3	13,82
-	-	-	-	-	13,82
-	-	-	-	-	13,82
-	-	-	-	-	13,82

Die Übereinstimmung ist auch hier keine befriedigende. Dazu kommt, dass bei der starken Verdünnung ein Unterschied von 0,1 cc beim Titriren mit Schwefelsäure schon einen bedeutenden Unterschied in der Berechnung des Resultates ergibt. Nach diesen Erfahrungen durfte man die Hoffnung aufgeben, dass es gelingen werde, einen für die Analyse verwerthbaren Factor zur Umrechnung

⁵⁾ Es wurde auch wiederholt die Beobachtung gemacht, dass mehr CaO gebunden wird, wenn die Stärke längere Zeit bis zur Filtration mit dem Kalk in Berührung blieb. Die hierdurch bedingten Unterschiede fallen gegenüber den durch die Concentration bedingten nicht ins Gewicht und spielen, wie besondere Versuche zeigten, bei der starken Verdünnung überhaupt keine Rolle.

des Kalks auf Stärke zu finden. Es war eben nicht möglich die Bedingungen so zu regeln, dass ausschliesslich eine Stärkekalkverbindung mit einem constanten Verhältniss von Stärke und Kalk erhalten wurde.

II. Versuche mit Barytwasser. Die Versuche mit Barytwasser bestätigten lediglich die beim Kalk gemachten Erfahrungen. Es wurden Versuche ohne und mit Anwendung von Alkohol (nach Asboth⁶) gemacht. Geringe Mengen Alkohol erhöhen wesentlich die Unlöslichkeit des Stärkebaryts. Zugleich führt man aber wenigstens bei dextrinhaltigem Stärkematerial einen neuen Factor ein, der geeignet ist, Verschiedenheiten in den Resultaten hervorzurufen, da — wie bereits erwähnt — bei Gegenwart von Alkohol auch Dextrinbarytverbindungen gefällt werden, und hier jedenfalls andere Verbindungsverhältnisse vorliegen als bei der Stärke. Bezuglich der Ausführung der Versuche⁷) genügt es, auf das beim Kalk Mitgetheilte hinzuweisen, alles übrige findet sich in den Tabellen.

1. Gleiche Stärkemengen (lösliche Stärke), verschiedene Barytwassermengen, gleiche Verdünnung.

Stärketr.	Barytw.	Aufge- füllt zu	Titrit	Verbr. ⁸⁾ 1/10 NSO ₃	Von 100	
					cc	cc
1.	0,845	25	100	50	26,25	18,10
2.	-	30	-	-	33,1	18,83
3.	-	35	-	25	19,3	21,99
4.	-	40	-	-	22,7	22,81
5.	-	45	-	-	26,2	23,26
6.	-	50	-	-	28,9	26,61

Bem.: Ohne Anwendung von Alkohol.

Stärketr.	Barytw.	Aufge- füllt zu	Titrit	Verbr. ⁹⁾ 1/10 NSO ₃	Von 100	
					cc	cc
7.	0,845	5	100	Jodreaction		
8.	-	10	-	50	7,7	12,31
9.	-	15	-	-	12,8	16,20
10.	-	20	-	-	17,7	20,45
11.	-	25	-	-	23,5	23,08

Bem.: Je 25 cc eines 45 proc. Alkohols zugesetzt.

2. Verschiedene Stärkemengen (lösliche Stärke), gleiche Mengen Barytwasser. Ausführung der Versuche genau nach der Vorschrift von Asboth:

Stärketr.	Barytw.	Aufge- füllt zu	Titrit	Verbr. ⁹⁾ 1/10 NSO ₃	Von 100	
					cc	cc
12.	0,169	50	250	50	30,3	47,53
13.	0,338	-	-	-	29,6	31,68
14.	0,507	-	-	-	28,5	29,42
15.	0,676	-	-	-	28,0	24,89
16.	0,845	-	-	-	27,4	22,63
17.	1,2675	-	-	-	25,0	22,33

⁶⁾ Vgl. Seyfert diese Zeitschr. S. 126. Nach S. ist der Alkoholgehalt der Flüssigkeit auch von Einfluss auf die Zusammensetzung des Stärkebarytniederschages.

⁷⁾ Sämtliche Versuchsergebnisse sind aus mindestens nahe übereinstimmenden Versuchen berechnet; nur bei Vers. 6 war die Differenz zwischen zwei Versuchen bei der Titration 0,4 cc 1/10 NSO₃.

⁸⁾ 10 cc Barytwasser = 29,0 cc 1/10 Normalschwefelsäure.

⁹⁾ 10 cc Ba O = 32,4 cc 1/10 NSO₃.

Dieselbe Versuchsreihe, jedoch mit andern Concentrationsverhältnissen:

18.	0,169 g	30	100	25	19,3 ¹⁰⁾	44,36
19.	0,338	-	-	-	18,3	31,23
20.	0,507	-	-	50	34,5	27,16
21.	0,676	-	-	-	32,4	25,12
22.	0,845	-	-	-	30,5	23,54

Bem.: Es wurden je 20 cc 45 proc. Alkohols zugesetzt.

Das Resultat der vorstehenden Versuche spricht gleichfalls für die Existenz mehrerer Stärkebarytverbindungen und liegen die Verhältnisse insofern ebenso wie beim Kalk, als um so mehr Baryt gebunden wird, je mehr von demselben auf 1 Theil Stärke in der Lösung trifft.

Im Maximum wurden von 100 Th. Stärke 47,53 Th. Ba O gebunden, im Minimum 12,36 Th. Diese Werthe würden den Formeln (C₆H₁₀O₅)₂ Ba O mit 47,22 Th. Ba O, und (C₆H₁₀O₅)₈ Ba O mit 11,88 Th. Ba O auf 100 Th. Stärke annähernd entsprechen. Unter den gleichen Concentrationsverhältnissen, bei welchen Asboth arbeitete, wurde auch dasselbe Bindungsverhältniss gefunden, welches Asboth seinem Verfahren zu Grunde legt, nämlich das der Formel (C₆H₁₀O₅)₄ Ba O entsprechende. Sehr gut stimmt damit naamentlich der letzte Versuch überein, bei welchem auf 100 Th. Stärke 23,54 Th. Ba O gebunden wurden (berechnet 23,61 entsprechend 19,29 Proc. Ba O). Dass es nicht möglich sein wird, bei Stärkebestimmungen die Versuchsbedingungen so zu regeln, dass man stets genau dieses Verhältniss erreicht, ist ohne weiteres klar. Es ist daher selbstverständlich, dass man darauf verzichten muss, auf dasselbe eine zuverlässige Stärkebestimmungsmethode¹¹⁾ zu gründen, zumal schon geringe Abweichungen zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben können.

III. Versuche mit Strontianzuckerlösungen. Nachdem die Versuche mit Kalk- und Barytwasser hinlänglich gezeigt, dass die alkalischen Erden zur Stärkebestimmung nicht verwendet werden können, hatten Versuche mit Strontian kein besonderes Interesse mehr. Gleichwohl sollen hier wenigstens zwei Versuche mitgetheilt werden, um zu zeigen, unter welchen Bedingungen und mit welchem Resultate eine vollständige Fällung der Stärke auch mit Strontian gelang. Zu den Versuchen diente eine Zuckerstrontianlösung, welche durch 24 stündiges Digeriren

¹⁰⁾ 10 cc Ba O = 29,0 cc 1/10 Norm. SO₃.

¹¹⁾ Es kann jedoch zweckmässig sein, vom Barytwasser zur Ausfällung der Stärke Gebrauch zu machen, wenn es sich darum handelt, die Stärke in dextrinhaltigem Material zu bestimmen. Man hat dann den Niederschlag mit Barytwasser auszuwaschen, wieder zu lösen und die Stärke wie bisher mit Salzsäure nach Sachsse zu invertiren.

von 400 cc einer 30proc. Zuckerlösung mit einem Überschuss von Strontianhydrat erhalten wurde.

15 cc der Zuckerstrontianlösung entsprechen 111,9 cc $\frac{1}{10}$ Norm. SO_3 .

Stärke trs. Strontianlsg. Aufgefüllt zu		
g	cc	cc
0,845	15	100
0,4225	15	100
Titritr. Verbr. Von 100 Theilen Stärke gebund.		
	$\frac{1}{10}$ N SO_3	Sro
50	43,1	15,73
25	24,0	19,47

Der Unterschied bei verschiedenem Verhältniss von Stärke zu Strontian tritt auch hier deutlich hervor.

Noch einmal kurz zusammengefasst, ergibt sich aus der vorliegenden Arbeit folgendes:

1. Zuckerkalklösungen fällen aus verdünnten Stärkelösungen alle Stärke als Stärkekalkverbindung. Dextrine werden nicht gefällt.

2. 1 Th. Stärke vermag verschiedene Kalkmengen zu binden und zwar um so grössere Mengen, je mehr Kalk auf 1 Th. Stärke vorhanden war. Als Maximum wurde auf 1 Th. Stärke 0,3164 Th. Kalk, als Minimum 0,0952 Th. Kalk gefunden, welche Werthe auf Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ Ca O und $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$ Ca O schliessen lassen.

3. Barytwasser verhält sich der Stärke gegenüber wie Zuckerkalklösung. Als Maximum und als Minimum wurden Werthe gefunden, welche annähernd Verbindungen von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$ Ba O und $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_8$ Ba O zukommen.

4. Bei Gegenwart von wenig Alkohol geben auch die Dextrine mit Baryt Niederschläge.

5. Strontianwasser und Zuckerstrontianlösungen fällen die Stärke nicht vollständig. Unter Anwendung von Alkohol gelingt es jedoch auch mit Zuckerstrontianlösung die Stärke quantitativ auszufällen.

6. Zur quantitativen Bestimmung der Stärke können die alkalischen Erden nicht mit genügender Sicherheit direct verwendet werden.

(München, Laboratorium der landw. Centralversuchsstation.)

Über die volumetrische Bestimmung des Zinkoxydes.

Von

Rudolf Benedikt und Mathias Cantor.

Entgegen der Angabe Classen's¹⁾, dass Zinkoxyd nicht gut mit Normalsäure und

¹⁾ Friedrich Mohr's Lehrbuch der Titrermethode. Neu bearbeitet von Dr. Alexander Classen. S. 142.

Alkali gemessen werden kann, haben wir gefunden, dass sich freies Zinkoxyd und Zinkcarbonat mit Methylorange als Indicator, Zinksalze unter Zusatz von Phenolphthalein scharf titriren lassen.

Zu den Titrirungen wurden die gerade vorräthigen Massflüssigkeiten benutzt, nämlich:

No. 1. Salzsäure mit dem Titer: 1 cc = 0,0333 g Na_2CO_3 , entsprechend 0,02544 g Zinkoxyd.

No. 2. Natronlauge, deren Titer auf die Säure No. 1 gestellt war:

Mit Methylorange als Indicator 1 cc HCl = 1,432 cc NaHO;

Mit Phenolphthalein als Indicator 1 cc HCl = 1,462 cc NaHO.

Zur Prüfung des Verfahrens sind wir von reinem Kaliumzinksulfat, $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Zn SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ausgegangen, welches wir uns selbst bereiteten und durch Umkristallisiren reinigten. Seine Zusammensetzung wurde noch durch die Gewichtsanalyse kontrollirt:

	Gefunden	Ber. f. $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
ZnO	18,29	18,27
K_2O	—	21,25
SO_3	36,02	36,10
H_2O	—	24,37

Freies Zinkoxyd und Carbonat. Das bei der Gewichtsbestimmung erhaltene, ge-glühte und gewogene Zinkoxyd wurde auch noch titriert. 1,1483 g Substanz lieferten 0,2101 g Zinkoxyd. Dasselbe wurde in 20,20 cc Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Methylorange mit 17,20 cc Natronlauge zurücktitriert. Die verbrauchte Salzsäuremenge entspricht 0,2086 g Zinkoxyd, oder in Procenten:

	Gewichtsanal. Maassanalyt. Berechnet
ZnO	18,29 18,17 18,27

Wir haben eine Reihe von Bestimmungen in der Weise ausgeführt, dass wir die Lösung der gewogenen Probe in einer Porzellschale in der Siedhitze erst mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzen und dann Natriumcarbonatlösung bis zur starken Rothfärbung zutropfen liessen. Der aus basischem Carbonat bestehende Niederschlag wird wie gewöhnlich auf einem Filter gesammelt, dann noch feucht mit warmem Wasser in einen geräumigen Kolben gespült und nach Zusatz von Methylorange mit Salzsäure titriert.

Zwei Bestimmungen ergaben:

$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Zn SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	cc Salzsäure 1 cc = 0,2544 g Zinkoxyd	g Zinkoxyd	Proc. Zinkoxyd	
	gef.	ber.	gef.	ber.
2,042 g	14,55	0,3701	0,3731	18,12 18,27
3,247	23,10	0,5877	0,5932	18,10 18,27