

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Stärke.

Von

C. J. Lintner.

In der Absicht, auf einem andern, als dem bisher betretenen Wege der Einwirkung von Säuren und von Diastase auf Stärke neue Einblicke in die Abbauverhältnisse des Stärkemolecüls zu gewinnen, beziehungsweise die bei jenen vielfach studirten Reactionen gemachten Erfahrungen zu ergänzen, wurde die Oxydation der Stärke mit Kaliumpermanganat¹⁾ versucht. Da Maltose und Dextrose durch Permanganat leicht völlig verbrannt werden, so lag die Vermuthung nahe, dass die sich rasch hydratisirenden Gruppen auch zuerst wegoxydirt werden, während die Dextrin bildenden vielleicht mehr Widerstandsfähigkeit aufwiesen, wie ja auch bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke $\frac{1}{5}$ des Stärkemolecüls nur schwer hydratisirt wird, währenddem $\frac{4}{5}$ desselben rasch in Maltose übergeführt werden. In der That lässt sich die Einwirkung von Permanganat auf Stärke ebenso mit der Jodreaction verfolgen, wie der Umwandlungsprocess durch Säuren oder Diastase. Es tritt mit dem allmählichen Zusatz von Permanganat zu heisser Stärkelösung die gleiche Farbenabstufung mit Jodlösung, nämlich blau, blauviolett, rothviolett, roth, braun auf, wie bei jenen Processen. Jedoch entsteht dabei natürlich kein Zucker, aber auch kein Dextrin, sondern neben Kohlensäure (und ev. kleinen Mengen Oxalsäure) gummiartige Producte, welche sich von den Dextrinen wesentlich durch ihre saure Reaction, sowie durch Fällbarkeit mittels Bleiessig und Barytwasser unterscheiden, hierdurch also den Gummisäuren nahe stehen. Es entstehen namentlich in den ersten Stadien der Oxydation stets mehrere Producte neben einander, deren Trennung und Reindarstellung noch nicht durchgeführt werden konnte, weshalb im Folgenden davon abgesehen werden muss, die Körper im Einzelnen zu beschreiben. Es soll daher zunächst deren Darstellung und allgemeine Eigenschaften angeführt werden, da ein eingehenderes Studium derselben noch viel Zeit und Mühe erfordern dürfte. Die Resultate der bisherigen Untersuchung entsprechen daher auch vorläufig noch in geringem Maasse der Eingangs ausgesprochenen Absicht. Nur bezüg-

lich der Jodreaction mag hier die Bemerkung am Platze sein, dass die verschiedenen Abstufungen derselben auch verschiedenen Körpern von verschiedener Moleculargrösse zukommen dürften, so dass die mit Jod sich nicht mehr färbenden Producte auch das kleinste Moleculargewicht besitzen, während die sich violett färbenden der Stärke näher stehen. Diese Annahme ist durch die Art der Entstehung dieser Körper begründet, wobei ja mit fortschreitender Oxydation immer mehr von dem Stärkemolecül wegoxydirt wird. Ich hoffe indessen, dass es bei der Leichtlöslichkeit der vorliegenden Substanzen möglich sein wird, mit der Raoult'schen Methode directe Anhaltspunkte für die Moleculargrösse derselben zu gewinnen.

Anfangs wurde zu den Oxydationsversuchen die nach einem früher beschriebenen Verfahren bereitete lösliche Stärke²⁾ verwendet, später unveränderte Kartoffelstärke direct.

Man kann auf verschiedene Weise verfahren, entweder so, dass man gepulvertes Permanganat in kleinen Portionen in heisse Stärkelösung unter Umrühren einträgt (festes Permanganat zu nehmen, ist zweckmässiger, als eine Lösung, da man im letzten Falle zu viel Flüssigkeit erhält), oder indem man zu einer etwa 70° zeigenden Permanganatlösung die Stärke in Form einer Stärkemilch hinzufügt. Nach dem ersten Verfahren darf die Lösung nicht mehr als 2,5 Proc. Stärke enthalten.

Zunächst entsteht auf Zusatz von Permanganat eine braune Lösung von Braunstein, auf weiteren Zusatz gelatinirt dieselbe mit einem Male, worauf sich der Braunstein bei fortgesetztem Kochen und mit fortschreitender Oxydation in Flocken abscheidet; jeder neue Zusatz ist nunmehr mit einem heftigen Aufwallen verbunden, die Anfangs braunen Blasen auf der Oberfläche der kochenden Masse werden farblos und es tritt bei ruhigem Stehen eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit zu Tage. Bis zum Eintritt dieses Stadiums wird das halbe Gewicht der angewendeten Stärke an Permanganat verbraucht. Das Filtrat gibt nach dem Ansäuern mit Jodlösung eine violette Reaction.

Bis zum völligen Verschwinden der Jodreaction ist die doppelte Menge der Stärke an Permanganat erforderlich.

Verwendet man statt löslicher Stärke unveränderte Kartoffelstärke, so rührt man zweckmässig Stärkemilch in verdünnte

¹⁾ Dieselbe wurde schon von Reichardt, Ber. deutschen Ges. VIII, 1020 versucht, jedoch ohne Erfolg.

²⁾ J. pract. Chemie 1886, 34, 381.

heisse Permanganatlösung ein und beginnt mit dem Zusatz des Pulvers erst nach eingetretener Verflüssigung des Kleisters. Bequemer verfährt man folgendermassen: 150 g Permanganat werden in 2 l Wasser heiss gelöst; zu der auf 60 bis 70° abgekühlten Lösung werden 300 g Stärke mit 1 l Wasser zur Milch angerührt hinzugegeben und umgeschüttelt bis zum Eintritt der Reaction. Bei derselben findet eine bedeutende Temperatursteigerung und durch Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Braunstein eine erhebliche Volumenvermehrung statt. Man bedient sich daher eines geräumigen (5 l fassenden) Kolbens und hält zur Mässigung der Reaction einen Topf mit kaltem Wasser bereit. Nach vollendeter Reaction schüttelt man noch einmal tüchtig durch und lässt etwa 12 Stunden stehen.

Bei dem angegebenen Mengenverhältniss von Permanganat und Stärke (1:2) gibt die Flüssigkeit nach der Oxydation mit Jodlösung eine rothviolette Reaction, bei 2 P.: 1,5 St. ist die Reaction rothbraun, und bei 2 P.: 1 St. tritt keine charakteristische Färbung mit Jod mehr auf. Die Flüssigkeitsmengen können bei jedem Verhältniss die gleichen bleiben. Bei dem zuletzt angegebenen erzielt man etwa 20 Proc. Ausbeute an Oxydationsproduct, bei den anderen Verhältnissen natürlich erheblich mehr.

Zur Gewinnung und Reinigung der Oxydationsproducte filtrirt man von dem ungemässigen voluminösen Braunstein ab, wäscht mit heissem Wasser aus, neutralisirt das Filtrat heiss mit Essigsäure und concentrirt dasselbe auf dem Wasserbad auf die Hälfte bis $\frac{1}{3}$ seines Volumens. Darauf fällt man mit Bleiessig, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit heissem Wasser, reibt die Bleiverbindung mit Wasser zu einem dünnen Brei, den man zur Vertheilung noch vorhandener Knöllchen durch ein sehr feines Sieb treibt und entbleit mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelblei wird auf dem Wasserbad concentrirt und unter Umrühren vorsichtig in absoluten Alkohol gegossen. Sobald sich grosse, zähe Flocken bilden wollen, wird frischer Alkohol genommen. Das Oxydationsproduct setzt sich in feinen Flocken rasch zu Boden. Man saugt dasselbe ab, wäscht mit absolutem Alkohol und Äther, trocknet im Vacuum über Schwefelsäure und darauf im Trockenschrank bei 100°, worauf man das Product als ein gelblich weisses oder bei wiederholter Fällung rein weisses Pulver erhält.

Bei geringen Mengen Substanz und namentlich, wenn dieselbe frei von Aschen-

bestandtheilen ist, kommt es vor, dass sich mit Alkohol kein Niederschlag abscheiden will, sondern nur eine milchige Trübung entsteht. Man nimmt in diesem Falle eine kleine Menge der milchigen Flüssigkeit und setzt tropfenweise conc. Salzsäure zu, bis sich beim Umschütteln der Niederschlag absondert. Man fügt nun diesen Antheil mit der ausgeschiedenen Substanz dem Rest zu und schüttelt kräftig durch, worauf sich auch hier die Substanz in Form eines zarten Gerinnsels ausscheidet.

Die Oxydationsproducte — je nach der Behandlung beim Trocknen Pulver oder glasige Masse — sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Die Lösungen reagieren sauer. Aus kohlensaurem Kalk vermögen sie beim Kochen Kohlensäure auszutreiben. Durch Jod werden sie blauviolett, rothviolett, rothbraun oder gar nicht mehr gefärbt, je nachdem Permanganat bei der Oxydation verwendet wurde.

Die Ebene des polarisirten Lichtes drehen sie stark nach rechts, und zwar wurden folgende Werthe beobachtet:

I. Für mit Jod sich nichtfärbende:

$[\alpha]_D = 128,4; 130,4; 131,2; 131,2; 144,0; 147,5; 154,3.$

II. Für mit Jod sich färbende:

$[\alpha]_D = 153,1$ (rothbraun); 170 (violett); 177,9 (v.); 182,4 (v.).

Die sämmtlichen Producte, deren specifisches Drehungsvermögen hier angeführt ist, wurden aus den Bleiverbindungen hergestellt, nachdem dieselben dreimal mit Wasser ausgekocht und mit heissem Wasser gewaschen waren. Es geschah dieses, um etwa nicht oxydirte Zersetzungsproducte der Stärke zu entfernen, wie solche bei schwacher Oxydation (1 P.: 2 St.) aufzutreten scheinen. Die Werthe $[\alpha]_D = 128,4$ und 130,4 wurden erhalten aus einem mit Jod sich violett färbenden Producte, und zwar der erstere nach dem Behandeln desselben mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Jodreaction, der letztere nach der Einwirkung von Diastase. Während die übrigen Oxydationsproducte wahrscheinlich aus Gemengen bestehen, welche durch fractionirte Fällung mit Bleiessig eventuell getrennt werden können, dürfte hier eine einheitliche Substanz vorliegen.

Die Diastase wirkt indessen auf die mit Jod sich färbenden Producte erst ein, wenn die saure Reaction der Lösung neutralisirt ist.

Fehling'sche Lösung wird nur in ganz geringem Maasse reducirt. Mit Phloroglucin und Salzsäure und ebenso mit Orcin und Salzsäure treten keine charakteristischen

Farbenreactionen auf, was auf die Abwesenheit von Gruppen mit C_3 hindeutet, so dass durch die Oxydation allem Anschein nach immer ganze C_6 -Gruppen wegoxydirt wurden.

Dem entsprechen auch die bei der Elementaranalyse eines mit Jod sich nicht mehr färbenden Productes erhaltenen Werthe:

| | | Berechnet für |
|---------|---------|---|
| I | II | $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot C_{12}H_{20}O_{10}$ |
| 43,18 C | 43,17 C | 43,24 C |
| 6,05 H | 5,96 H | 6,30 H |

Die beschriebenen Körper könnte man vorläufig als „Dextrinsäuren“ bezeichnen.

München, im Juli 1890. Gährungschemisches Laboratorium a. d. techn. Hochschule.

Gülicher's Thermosäule.

Von

Dr. G. Langbein.

In den meisten Laboratorien finden für elektrolytische Arbeiten die Bunsen'schen Elemente Anwendung, da nur in seltenen Fällen Elementarkraft zum Betriebe einer kleinen Dynamomaschine zur Verfügung steht. Es ist daher in Hinblick auf die beim Arbeiten mit Elementen sich ergebenden bekannten Übelstände (Abnahme der elektromotorischen Kraft, Säuredämpfe und dadurch bedingte Corrosion der Metallarmaturen) wohl berechtigt, auf die neue, von Gülicher construirte Thermosäule hinzuweisen, welche im Vergleich mit den Thermosäulen von Noë, Clamont u. A. wesentliche Vorzüge besitzt. Während die Thermosäulen älterer Construction häufigen Reparaturen unterworfen waren und bei Dauerbetrieb sich nicht constant erwiesen, sind bei vorschriftsmässiger Behandlung der Gülicher'schen Säule Defecte ausgeschlossen und die Constanz lässt nichts zu wünschen übrig.

Das Neue und Eigenthümliche der Gülicher'schen Thermosäule besteht darin, dass die Thermoelektroden nicht aus massiven, sondern aus hohlen Körpern gebildet werden, die nach Gülicher's Versuchen nicht nur höhere elektromotorische Kraft erzeugen, sondern auch wesentlich kürzer sein können, als Thermoelektroden aus massiven Stäben, um bei gleicher Erwärmung gleich hohe elektromotorische Kraft zu entwickeln. Die für Leuchtgasheizung construirte Säule, die sich für elektrolytische Arbeiten ganz vorzüglich eignet, ist aus

50 Elementen zusammengesetzt. Die hohlen, positiven Elektroden bestehen aus reinem Nickel und diese Röhrchen dienen gleichzeitig zur Gaszuführung. Durch diese Anordnung erhält jedes Element seine eigene Gaszuführung und seine eigenen Heizflämmchen. Die letzteren sind sehr klein und es tritt daher genügend Luft zu denselben, um eine vollkommene Verbrennung zu bewirken. Die Nickelröhrchen sind in 2 Reihen in einer Schieferplatte befestigt, die den Abschluss eines unter ihr befindlichen Gaszuführungskanals bildet. Das Gas strömt in den Zuführungskanal, von hier vertheilt es sich nach den Nickelröhrchen und tritt aus diesen durch je 6 kleine Löcher einer Specksteinhülse, die am oberen Ende der Röhrchen aufgeschraubt ist, aus. An dieser Stelle wird das Gas entzündet. Die kleinen Flammen erwärmen das aus einer kreisförmigen Messingplatte bestehende, über den Specksteinhülsen befindliche Verbindungsstück der beiden Elektroden, welches einerseits mit dem Nickelröhrchen hart verlöthet ist, andererseits in eine Hülse ausläuft, in welche die negative, aus einer Antimonlegirung bestehende Elektrode eingegossen ist. Die negativen Elektroden haben die Form cylindrischer Stäbe mit seitlichen Verlängerungen, an welche lange und dünne Kupferstreifen zur Abkühlung und zur Verbindung der Elemente unter einander angelöthet sind. Um diese Verbindung zu erzielen, ist jeder Kupferstreifen durch einen aufgelötheten kurzen Draht mit dem Fussende des zum nächsten Elemente gehörigen Nickelröhrchens verbunden.

Die Inbetriebsetzung ist äusserst einfach. Nach Öffnung des Gashahnes und Entzündung der Flämmchen des ersten Elementes verbreitet sich die Flamme schnell durch die ganze Reihe der Elemente. Nach ungefähr 10 Minuten hat die Säule die höchste zulässige Temperatur erreicht, bei welcher sie eine von da ab constant bleibende elektromotorische Kraft von 3,6 Volt entwickelt. Die Leistung der Säule von 50 Thermoelementen ist demnach derjenigen von 2 grossen, frisch gefüllten Bunsen'schen Elementen gleich, der Gasverbrauch zur Erzielung dieser Leistung beträgt stündlich 210 l (3 bis 4 Pf.), ist also gegenüber dem Gasverbrauch der Säulen älterer Construction weit geringer.

Um jede Überhitzung der Säule (bei wechselndem Gasdrucke) auszuschliessen, ist es nöthig, einen Gasdruckregulator (System Pintsch) in die Gaszuführungsleitung einzuschalten. Wird die Säule überhitzt, so steigt die elektromotorische Kraft bis zu 4,5 Volt, was indessen vermieden werden muss, wenn