

Türkischrotöl hergestellte Tonerdeverbindung des Alizarins.

Aber auch die unlöslichen Küpenfarbstoffe können ohne weiteres als Pigmentfarben benutzt werden. Fein verteiltes Indanthrenblau wird z. B. benutzt zum Bläuen von Wäsche, Papier oder Zucker als Ersatz für Ultramarin, vor welchem es den Vorzug absoluter Säureechtheit hat. In einigen Ländern werden Küpenfarbstoffe in der Anthrachinonreihe zum Drucken von Banknoten benutzt, eine Verwendung, welche den edlen Eigenschaften und dem Preis dieser Farbstoffe durchaus entspricht.

Obwohl dies nun nicht mehr in das Kapitel der Anthrachinonfarbstoffe gehört, möchte ich noch kurz die Verwendung von Anthrachinonderivaten in der Heilkunde streifen. Es ist bekannt, daß viele pflanzliche Drogen, wie Rhabarber, Sennesblätter, Faulbaumrinde, welche als Abführmittel benutzt werden, als wirksames Prinzip Oxyderivate des 2-Methylantrachinons (Chrysophansäure, ein Dioxy-methylantrachinon und Emodin, ein Trioxymethylantrachinon) enthalten. Ein synthetisch hergestelltes 1,8-Dioxyanthrachinon befindet sich als recht beliebtes Abführmittel unter dem Namen „Istizin“ im Handel. Ein Reduktionsprodukt des letzteren, ein 1,8-Dioxyanthron, dient unter der Bezeichnung „Cignolin“ als Ersatz von Chrysarobin (aus dem Goaharz) gegen verschiedene Hautkrankheiten.

Über die wirtschaftliche Entwicklung des besprochenen Gebietes statistische Angaben zu machen, verbietet sich aus naheliegenden Gründen, die nicht nur interner Natur sind. Über die technische Entwicklung des Anthrachinongebietes, mit welcher die wissenschaftliche Erforschung Hand in Hand geht, kann man sich ein gewisses Bild machen, wenn man in den verschiedenen Bänden von Friedländers Patentsammlung „Fortschritte der Teerfarbenindustrie“ die Zahl der Seiten vergleicht, welche auf Anthrachinonfarbstoffe einerseits und auf die übrigen Farbstoffe andererseits kommen. In Prozenten ausgedrückt, erhält man so für die Anthrachinonfarbstoffe:

Band	Jahrgang	%
I	1877—1887	4
II	1887—1890	3
III	1890—1894	16
IV	1894—1897	10
V	1897—1900	18
VI	1900—1902	23
VII	1902—1904	27
VIII	1905—1907	31
IX	1908—1910	42
X	1910—1912	40
XI	1912—1914	71
XII	1914—1916	61
XIII	1916—1921	34
XIV	1921—1925	25

Man sieht, daß in der ersten Periode die Anthrachinonderivate einen recht kümmerlichen Anteil bilden, um dann plötzlich, ab 1890, rasch bis zu 60 und 70% zu steigen, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß es sich bei den Anthrachinonfarbstoffen um viel mehr wirklich neue, grundlegende Reaktionen handelt als bei anderen Gruppen, wie z. B. die Azofarbstoffe.

Und nun möchte ich mit einer persönlichen Erinnerung schließen. Als ich im Jahre 1887 als blutjunger Chemiker in die Alizarinabteilung der Elberfelder Farbenfabriken eintrat, wurde ich von meinen Kollegen aus der Azoabteilung bedauert, daß ich es so schlecht getroffen hätte, auf dem Anthrachinongebiet sei ja nichts mehr zu holen und alles schon abgegrast. Wie falsch diese Ansicht war, zeigen nicht nur die obigen Zahlen, sondern auch die Tatsache, daß die richtige Entwicklung der Anthrachinonchemie nach jener Kondolenzrede eingesetzt hat. Und auch heute, nach 40jähriger Tätigkeit auf diesem Gebiet, halte ich die Entwicklung noch lange nicht für abgeschlossen, ich erwarte vielmehr noch weitere bedeutungsvolle Fortschritte. Man soll — und das möchte ich den jüngeren Kollegen dringend ans Herz legen — nie verzagen und nie seinen Optimismus verlieren, man soll später auch nie glauben, man sei zu alt geworden, um noch Erfindungen und Entdeckungen zu machen, sogar in der zurzeit etwas diskreditierten sogenannten Reagenzglaschemie. [A. 130.]

Zur angeblichen Entdeckung der „Caramelsäure“.

Von Dr. WALTER FUCHS.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung.

(Eingeg. 15. November 1927.)

In der letzten Zeit hat Herr J. Marcusson besonders in dieser Zeitschrift eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, in denen er zur Frage der Entstehung und der Konstitution der Kohle Stellung genommen hat. Diese Arbeiten enthielten in den meisten Fällen zwar zahlreiche theoretische Meinungen und Auseinandersetzungen, allein das in ihnen enthaltene Tatsachenmaterial reichte meines Erachtens nicht aus, um durch eine Diskussion zu einem Ergebnis zu kommen.

Wenn es auch dementsprechend der Zweck der vorliegenden Mitteilung ist, im wesentlichen nur auf die letzte Arbeit von Marcusson und die angebliche Entdeckung der „Caramelsäure“ einzugehen, so scheint es doch bei diesem Anlaß angebracht, wenigstens einiges von dem nachzuholen, was schon zu den früheren Arbeiten von Marcusson hätte gesagt werden können.

Ganz allgemein muß man es zunächst als eine Belastung der Literatur bezeichnen, daß aus den Arbeiten Marcussons zahlreiche Phantasienamen in Referierorgane und Bücher eindringen, ohne zur Klärung schwieriger Sachverhalte beizutragen. In den Arbeiten

Marcussons gibt es Asphaltene, Carbene, Carboide, ein peri-Difuran, Asphaltogensäuren usw. bis herauf zu seiner „Caramelsäure“. Aus Marcussons Arbeiten dringen unhaltbare Behauptungen in die Literatur ein. So heißt es in einer Arbeit¹⁾: Braunkohle und Steinkohle „enthalten als wesentliche Bestandteile aus pflanzlichen Rohmaterialien entstandene Furanharze.“ Diese bedingen den hohen Phenolgehalt des Braun- und Steinkohlenteers. In einer anderen Arbeit²⁾ heißt es: „Die Bildung der natürlichen Humine hat man so aufzufassen, daß aus Cellulose durch Hydrolyse Lävulose, und aus dieser neben Lävulinsäure Oxymethylfurol entsteht, das dann aufgespalten und umgewandelt wird.“ Hier wird also gesagt, daß aus Cellulose durch Hydrolyse Lävulose entstehe. In einer weiteren Arbeit aus jüngster Zeit³⁾ behauptet Marcusson, daß bei der Vermoderung des Holzes Pektinstoffe entstehen. Diese will er durch

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 32 113 [1919], und zwar S. 114, rechte Spalte, Zeile 26—23 von unten.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 542 [1921]; u. zw. S. 544.

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 898 [1926].

ihren Gehalt an Methoxyl, welches mit Kalilauge abspaltbar ist, charakterisieren. Pektinstoffe enthalten nämlich 6,7% derartigen Methylalkohol. Er findet nun durch Behandeln halbvermoderten Holzes mit Natronlauge 0,4% Methylalkohol. Aus einer so geringen Zahl, die offenbar innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsweise liegt, kann kein weitgehender Schluß gezogen werden, zumal der Methoxylgehalt des halbvermoderten Holzes mehr als zehnmals so groß ist, nämlich 5,2% beträgt. Allein Marcusson macht aus 0,4% Methylalkohol durch Multiplikation mit 10 eine Methylzahl von 4 und vergleicht diese Zahl nunmehr ohne weiteres mit dem Methoxylgehalt des Holzes, ohne daß aber in diesem Falle die gleiche Multiplikation vorgenommen würde. So wird in dem nicht genügend kritischen Leser*) der irrtümliche Eindruck erweckt, daß der von Marcusson gefundene Methylalkohol irgendeine erhebliche Rolle spiele, was tatsächlich nicht der Fall ist. Dieses unstatthafte Rechenverfahren bildet aber recht eigentlich den Kernpunkt der erwähnten Arbeit.

Die neueste Arbeit von Marcusson, „Lignin- und Oxycellulose-theorie, dritte Mitteilung“³⁾, gibt nun aber Gelegenheit, durch eine Nachprüfung der experimentellen Angaben über die von Marcusson entdeckte sogenannte „Caramelsäure“ die Stichhaltigkeit der theoretischen und praktischen Resultate des Autors zu prüfen. In dieser Arbeit teilt nämlich der Verfasser mit, daß er beim Behandeln von Huminsäure mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisenvitriol nach einer etwas näher mitgeteilten Vorschrift eine Säure entdeckt habe, die er „Caramelsäure“ nennt. Diese Säure rieche nach Caramel und bilde ein Bleisalz mit 34,5% Blei. Weiter wird in der Arbeit mitgeteilt, daß die erwähnte „Caramelsäure“ sich auch aus Traubenzucker gewinnen lasse; den Beweis bleibt Marcusson allerdings schuldig, denn in diesem Teil der Arbeit fehlen alle analytischen Daten. Es wäre nun wirklich eine überraschende Tatsache, wenn ein und dieselbe Säure sich sowohl aus Mercks Huminsäure als auch aus Traubenzucker gewinnen ließe. Und wenn die beiden Säuren tatsächlich identisch wären, so wären hinsichtlich der Entstehung der Huminsäuren sicherlich weitgehende Schlüsse im Sinne Marcussons gerechtfertigt.

Die Nachprüfung ergab aber folgenden Sachverhalt: Wir haben nach der Vorschrift Marcussons unter genauer Beobachtung der von ihm angegebenen Mengen- und Zeitverhältnisse, sowohl aus Mercks Huminsäure wie auch aus Traubenzucker die sogenannte „Caramelsäure“ dargestellt. Im Falle der „Caramelsäure“ aus Huminsäure erhielten wir eine dunkle Rohsäure, deren dunkles, amorphes Bleisalz häufig einen Bleigehalt von etwa 37% aufwies. Aber gerade, wenn man den Versuch häufig unter gleichen Umständen durchführt, sieht man, daß die analytische Zusammensetzung der Bleifällung der sogenannten Caramelsäure keineswegs so konstant ist, als dies nach den Angaben von Marcusson den Eindruck erwecken muß. Im einzelnen erhielten wir bei insgesamt etwa 30 Versuchen Bleisalze mit einem Bleigehalt von 30 bis 40%.

Was die Herstellung der „Caramelsäure“ aus Traubenzucker betrifft, so wurde sie von uns gleichfalls völlig genau den Angaben Marcussons entsprechend

durchgeführt. Die Ausbeuten sind hierbei sehr schlecht. Hierüber findet sich bei Marcusson keine Angabe. Nach unseren Erfahrungen beträgt die Menge des erhaltenen sogenannten „caramelsauren“ Bleis durchschnittlich etwa 10% vom Gewichte des Traubenzuckers. Hervorzuheben ist auch, daß die „Caramelsäure“ aus Traubenzucker sich wesentlich von der „Caramelsäure“ aus Huminsäure unterscheidet; sie ist nämlich viel heller, sie ist nur zu einem geringen Teile durch Bleiacetat fällbar, und dieses Bleisalz läßt sich leichter filtrieren und auswaschen. Die Bleibestimmungen in den Bleisalzen der „Caramelsalze“ aus Traubenzucker ergaben erhebliche Unterschiede gegenüber den Bleisalzen der „Caramelsäure“ aus Huminsäure. Die Bleigehalte lagen stets bedeutend tiefer und waren auch durch eine Reihe von Faktoren stärker zu beeinflussen, als dies bei den Bleisalzen der „Caramelsäure“ aus Huminsäure der Fall war.

Die Faktoren, welche auf den schließlichen Bleigehalt der erhaltenen Fällungen einen Einfluß haben, sind folgende:

1. Die Menge der zur Fällung verwendeten Bleilösung. Legt man die zur Bildung eines Bleisalzes mit etwa 35% Blei nötigen Bleimengen bei der Fällung zugrunde, so erhält man bei sehr erheblichem Überschuß von Blei höhere Bleigehalte, als wenn man die angegebene Menge nicht oder nur wenig überschreitet.

2. Die Reaktion der Fällungsflüssigkeit. In stärker essigsauren Lösungen sind die Bleigehalte geringer als in schwächer sauren und neutralen Lösungen.

3. Die Art des Auswaschens. Wenn man bis zum fast völligen Verschwinden der Bleireaktion auswäscht, so ist in diesem Zeitpunkt das Waschwasser noch schwach sauer. Beim Abbrechen in diesem Augenblick erhält man Bleisalze mit höherem Bleigehalte, als wenn man bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaktion wäscht. Es dauert allerdings sehr lange, bis letzteres erreicht wird. Man kann aber durch geduldiges Auswaschen ein Bleisalz der sogenannten Caramelsäure aus Traubenzucker mit beispielsweise nur 7% Blei erzielen. Im Falle des Bleisalzes der sogenannten Caramelsäure aus Huminsäure Merck ist jedoch eine auch nur annähernd ähnliche Herabdrückung des Bleigehaltes durch noch so langes Auswaschen nicht möglich.

4. Das Trocknen des Bleiniederschlags. Ebenso wie die anderen vorhergehenden Punkte, wird auch dieser gewiß nicht unwesentliche Punkt in der Arbeit Marcussons mit keinem Worte berührt. Wir trockneten bei 100° im Trockenschrank.

Angeichts der aufgedeckten Unterschiede besteht offenbar keine Möglichkeit, an eine Identität der Präparate aus Traubenzucker und aus Huminsäure zu denken. Die Ansicht, daß Huminsäure Merck und Traubenzucker bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd ein und dieselbe, der Zuckerreihe nahe stehende Säure, die „Caramelsäure“, liefern sollen, ist also nicht haltbar. Trotzdem konnte es natürlich möglich sein, daß durch Oxydation aus Huminsäure Merck irgendeine besondere Säure entstehe, zumal Marcusson behauptet, bei der Zersetzung des caramelsauren Bleis mit Schwefelwasserstoff entstehe die „reine Caramelsäure“. Wir haben auch in dieser Richtung die Verhältnisse weitgehend aufgeklärt.

Zunächst behandelten wir Huminsäure Merck im Sinne der Vorschrift Marcussons, jedoch mit dem Unterschiede, daß wir während des Arbeitsganges weder Wasserstoffsuperoxyd noch Eisensulfat anwandten. Bloß durch mehrfaches Ausziehen mit heißem Wasser, darauffolgende Digestion des Extraktes mit starkem Alkohol und Lösen in 50%igem Alkohol erhielten wir ein Produkt, welches äußerlich von der vorher erhaltenen „Caramelsäure“ Marcussons nicht zu unter-

*) Zu den nicht genügend kritischen Lesern muß bedauerlicherweise auch Herr H. Weyland gezählt werden, der zwar im Sinne Marcussons eine längere Abhandlung in den „Naturwiss.“ 15, 327 [1927] veröffentlichte, dabei aber nicht einmal den wichtigen Rechenfehler wahrnahm.

3) Ztschr. angew. Chem. 40, 1233 [1927].

scheiden war und welches eine Bleifällung mit 38,5 bzw. 38,7% Blei lieferte.

Wir haben ferner auch das Bleisalz von Mercks Huminsäure selbst hergestellt. Zu diesem Behufe schüttelten wir die Huminsäure fünfmal nacheinander mit Lösungen von Bleizucker, und erreichten so einen kaum noch zu steigernden Grenzwert, indem schließlich ein Bleisalz mit etwa 38% Blei erzielt wurde. Diese Versuche beweisen die Möglichkeit, daß die vermeintliche „Caramelsäure“ im wesentlichen nichts anderes war als unverändertes Ausgangsmaterial.

Diese Vermutung wird noch durch einen weiteren Umstand gestützt. Marcusson kommt nämlich zu seiner Namengebung offenbar durch den Umstand, daß das Präparat nach Caramel riecht. Nun ist Caramel nach Meyer u. Jacobsons Lehrbuch, I. Band, 2. Teil, Seite 1006, ein nicht kristallisationsfähiges Substanzgemisch, welches keine Zuckereigenschaften besitzt. (Es reduziert alkalische Kupferoxydlösungen nicht, reagiert nicht mit Phenylhydrazin und wird durch verdünnte Alkalien nicht verändert.) Nach Trillat*) kann übrigens auch schon Formaldehyd allein Anlaß zur Bildung caramelartiger Substanz geben. Wir stellten nun fest, daß Huminsäure Merck schon ohne jede Behandlung schwach nach Caramel riecht, eine Tatsache, die vielleicht nur deshalb bisher nicht in der Literatur angegeben ist (was übrigens nicht behauptet werden soll), weil die Erscheinung zu unbeträchtlich und zu vieldeutig ist, als daß man auf sie weitgehende Behauptungen stützen könnte. Noch deutlicher wird der Geruch in der Wärme, wenn man Huminsäure ohne jede Oxydation auf dem Wasserbade in Lösung erwärmt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine „Caramelsäure“ als besonderes chemisches Individuum oder als Oxydationsprodukt von Mercks Huminsäure nicht existiert; ferner, daß die dunkle Säure, die bei gewalt-samer Oxydation von Traubenzucker entsteht („Caramelsäure“ aus Traubenzucker), mit der von Marcussons „Caramelsäure“ aus Huminsäure genannten Verbindung sicherlich nicht identisch ist.

Experimenteller Teil.

1. Oxydation von Huminsäure Merck sowie von Traubenzucker.

Genau nach den Angaben von Marcusson wurden 3 g Huminsäure in einer großen Anzahl von Parallelversuchen in eine Lösung von 20 mg Eisen-vitriol in 6 ccm 30%igen Wasserstoffsuperoxyd bei Zimmerwärme eingetragen und häufig durchgerührt. Man läßt über Nacht stehen, verdünnt sodann mit 50 ccm Wasser und erwärmt bis zum Aufhören der Schaumbildung; sodann wird heiß filtriert und noch einigemal mit warmem Wasser ausgezogen. Die Auszüge werden zur Trockne verdampft, den bei der Oxydation unlöslich verbleibenden Anteil oxydiert man noch zweimal und erhält schließlich als Ausbeute eine braunschwarze Masse mit den von Marcusson beschriebenen Eigenschaften. Auch die Reinigung dieser rohen Säure erfolgte genau nach den Angaben von Marcusson, wobei schließlich eine in 50%igem Alkohol lösliche Substanz erhalten wird, die nach dem Verdampfen des Alkohols eine braune, amorphe Masse bildet. Die Ausbeute an sogenannter Caramelsäure aus Huminsäure Merck betrug, den Angaben Marcussons ungefähr entsprechend, 50–60%. Über die Ausbeute an „Caramelsäure“ aus Traubenzucker findet sich bei Marcusson

keine Angabe. Nach unseren Feststellungen ist die Ausbeute in diesem Falle bedeutend geringer und liegt jedenfalls unter 10%. Die rohe „Caramelsäure“ aus Traubenzucker ist übrigens bedeutend heller, leichter filtrierbar und leichter auszuwaschen als die entsprechende Säure aus Huminsäure Merck.

2. Darstellung der Bleisalze der sogenannten „Caramelsäuren“.

Zur Herstellung der Bleisalze wird die „Caramelsäure“ in wässriger Lösung bei Gegenwart von Essigsäure mit Bleizucker gefällt. Bei den Fällungen der Bleisalze war zunächst unsere Absicht, fraktioniert zu fällen, um auf diese Weise ein Bild von der Einheitlichkeit unserer Präparate zu gewinnen. Es ergab sich jedoch, daß schon verhältnismäßig geringe Mengen von Fällungsmitteln fast ebenso starke Fällungen erzeugten wie größere Mengen Fällungsmittel. Wir prüften daher, ob ein größerer oder geringerer Überschuß von Fällungsmitteln im Bleigehalt der gut ausgewaschenen Fällungen sich bemerkbar mache. Wir fanden allerdings einen solchen Einfluß. Besonders deutlich trat dies bei den Fällungen der „Caramelsäure“ aus Traubenzucker zu-tage, während bei den Fällungen der „Caramelsäure“ aus Huminsäure dieser Einfluß geringer war.

Über das Filtrieren, Auswaschen und Trocknen sind die Angaben bereits gemacht worden.

Was die Ausbeute an Bleisalz betrifft, so zeigten sich auch hier charakteristische Unterschiede zwischen „Caramelsäure“ aus Huminsäure und „Caramelsäure“ aus Traubenzucker. Die letztere Säure ließ sich nämlich mit Bleiacetat weit mangelhafter fällen als die „Caramelsäure“ aus Huminsäure. Die Ausbeuten an Bleisalz betrugen im Falle der „Caramelsäure“ aus Traubenzucker nur etwa 0,1 g Bleisalz aus 3 g Traubenzucker, während sie im Falle der „Caramelsäure“ aus Huminsäure etwa 1,3 g aus 3 g Huminsäure Merck betrugen.

3. Herstellung der „Caramelsäure“ aus Huminsäure ohne Oxydation.

3 g Huminsäure Merck wurden mit 6 ccm Wasser bei Zimmerwärme angerührt und unter häufigem Durchrühren im unbedeckten Tiegel über Nacht stehen-gelassen. Hernach wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt, erwärmt, heiß filtriert und noch einige Male mit warmem Wasser ausgezogen. Die in Lösung gehende Substanz, die beim Eindampfen deutlich nach Caramel roch, wurde ganz nach der Vorschrift von Marcusson erst mit 98%igem Alkohol digeriert, sodann in 50%igem Alkohol aufgenommen und schließlich, genau wie oben beschrieben, in Form des sogenannten caramelsauren Bleis isoliert. Es war äußerlich und im ganzen Verhalten dieser Fällung kein Unterschied gegen das Präparat zu erkennen, welches durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten worden war. Auch analytisch unterschied sich das Präparat, wie die nach-folgende Zusammenstellung zeigt, nicht wesentlich von dem sogenannten caramelsauren Blei aus Huminsäure.

4. Herstellung eines Bleisalzes aus Mercks Huminsäure.

Durch Schütteln von Huminsäuren mit neutralen Bleisalzen kann man Salz-bildung erzielen. Wir schüttelten einige Gramm Huminsäure Merck fünfmal nacheinander mit einer Lösung von essigsaurem Blei, wuschen die Fällung jedesmal gründlich aus und ver-fuhren im übrigen wie oben. Nach dem dritten Schütteln betrug der Bleigehalt etwa 35% und stieg sodann beim mehrmaligen weiteren Schütteln bis auf rund 38% an.

*) Bull. Soc. chim. France (3) 35, 681 [1906].

5. Die Bleibestimmungen.

Die Bleibestimmungen wurden genau nach der Vorschrift von Treadwell, „Lehrbuch der analytischen Chemie“, 2. Band, Seite 145 (1913) ausgeführt. Hierbei trat bisweilen Reduktion zu metallischem Blei ein, und es mußte dann erst mit konzentrierter und dann mit rauchender Salpetersäure behandelt werden, ehe das schließliche Abbrauchen mit Schwefelsäure erfolgen konnte. Doppelproben erwiesen die Zuverlässigkeit der Resultate.

6. Zusammenstellung von Resultaten.

Nach dem Ergebnis einer Anzahl von Vorversuchen wurden in zwei Serien von Versuchen die Bleisalze sowohl von der sogenannten Caramelsäure aus Traubenzucker wie auch von der sogenannten Caramelsäure aus Huminsäure bereitet, wobei folgendermaßen verfahren wurde.

Je 80 ccm Lösung, welche in den beiden Fällen untereinander gleiche Mengen „Caramelsäure“ enthielten, wurden bei Anwesenheit von je 0,5 ccm Eisessig mit ansteigenden Mengen $n/2$ -Bleiacetatlösung gefällt. Zur Fällung wurde zunächst diejenige Menge der Bleilösung verwendet, die zur Bildung eines Salzes mit etwa 35% Blei theoretisch erforderlich war, ferner das 2,5-, das 10- und 20fache dieser Menge. Die Resultate sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

	2,5fache	10fache	20fache	
	Theor.	Menge	Menge	Menge
„Caramelsaures Blei“ aus Traubenzucker . . .	15,2	16,6	19,5	21,7 (21,2%) Pb.
„Caramelsaures Blei“ aus Huminsäure Merck . .	29,4	34,6	35,8	38,5 (39,1%) Pb.

In allen Fällen war bis zum Verschwinden der Bleireaktion ausgewaschen worden.

Bei weiteren Versuchen, bei denen wir auf die Mitteilung der Versuchsbedingungen im einzelnen verzichten, erhielten wir folgende Werte:

1. „Caramelsaures“ Blei aus Traubenzucker: 7,2, 9,5 (18,3 18,8), 20,2, 21,4% Blei.
2. „Caramelsaures“ Blei aus Huminsäure Merck: 31,0, 34,4, 35,8, (36,9, 37,3), (37,1, 37,3), (40,2, 40,5)% Blei.

Die in Klammern stehenden Werte beziehen sich auf Parallelproben ein und desselben Präparates; sie beweisen die Zuverlässigkeit unserer Bleibestimmungen.

Aus Huminsäure Merck erhielten wir, wie beschrieben, auch ohne Oxydation beim Aufarbeiten nach den Angaben Marcussons ein seiner „Caramelsäure“ sehr ähnliches Präparat. Dieses lieferte bei Fällung mit einem großen Überschuß an Bleiacetat ein Bleisalz, dessen Bleigehalt wir zu 38,5 (38,7)% Blei fanden.

Durch Schütteln von Huminsäure mit Bleiacetat erhielten wir Bleisalze, deren Bleigehalte aus folgender Tabelle zu entnehmen sind:

Huminsäure Merck mit Bleiacetat geschüttelt.

	1 mal	2 mal	3 mal	4 mal	5 mal	6 mal	7 mal
1. Versuch:	23,2	28,8	34,2	35,7	36,6	39,4	38,3
2. Versuch:	—	—	32,4	37,4	38,5	—	—

Die Versuche wurden von den Herren Dr. Banger, Dr. Horn und Dr. Stengel ausgeführt.

[A. 135.]

Über eine technisch interessante Bariumverbindung der Stärke.

Von Dr. ERNST STERN, Berlin.

(Eingeg. 15. Oktober 1927.)

Den Anlaß zu einer Beschäftigung mit den Bariumverbindungen der Stärke bot folgende Frage:

Wenn man Stärke in Wasser zur Verquellung bringt und hierbei das Stärkemolekül einem begrenzten chemischen Abbau unterwirft, so werden Lösungen der Polyamylosen erhalten, und durch Anwendung geeigneter Trockenverfahren gelingt es, dieses Gemisch der Amylosen in wasserfreier Form zu gewinnen. Diese Trockenprodukte besitzen andere Eigenschaften als die genuine Stärke, aus der sie gewonnen werden; während die ursprüngliche Stärke erst in Wasser von etwa 60° quillt, quellen sie bereits in kaltem Wasser leicht unter Bildung kolloider Verdickungen auf und sind infolge der teilweisen Überführung in wasserlösliche Amylosen im Gegensatz zum Stärkekleister weich und geschmeidig, so daß sie als Appretur-, Klebe- und Bindemittel eine beträchtliche technische Bedeutung erlangt haben. Das Trocknen dieser kolloiden Lösungen hat der Technik erhebliche Schwierigkeiten bereitet, und erst seit Anwendung der Walzentrocknung ist es gelungen, die Stärkequellungen in die Trockenform überzuführen. An sich ist diese Arbeitsweise nicht neu, es ist dasselbe Trockenverfahren, nach welchem aus der gedämpften Kartoffel Kartoffelflocken seit langem gewonnen werden. Dieses Prinzip hat eine Reihe von Ausführungsverfahren gefunden, die in zahlreichen Patentschriften beschrieben worden sind. Ohne auf die Einzelheiten dieser an sich analogen Verfahren einzugehen, sei hier nur hervorgehoben, daß zur Überführung der Stärkelösungen in den trockenen Zustand naturgemäß große Mengen Wasser zu verdunsten sind. Auch ist die Anwendung dieser Trockenart auf die stark verquollenen oder auf den heißen Walzen verquellenden

Stärkelösungen nicht einfach und legt die Überlegung nahe, nach anderen Mitteln und Wegen zu suchen.

Es würde einen wesentlichen Vorteil bedeuten, wenn man den Trockenprozeß durch einen Fällungsprozeß ganz oder teilweise umgehen könnte. Lange bekannt ist der Weg, die Ausfällung der Stärkesubstanz durch Zusatz von Alkohol oder Aceton zu erzwingen, aber für technische Verhältnisse kommt diese Arbeitsweise nicht in Frage. Hier ergab sich nun die Möglichkeit, die Eigenschaft der Stärke zu benutzen, mit Barytwasser ganz unlösliche Fällungen zu bilden.

Von Asboth¹⁾ hat zuerst Stärkebarium-Niederschläge beschrieben. Er hielt die aus Stärke, Barytwasser unter Zusatz von Alkohol erhaltenen Niederschläge für konstant zusammengesetzt, und er schlug sogar vor, die Stärke quantitativ als Bariumverbindung zu bestimmen. Etwas eingehender hat sich dann J. C. Lindner²⁾ mit diesen Verbindungen beschäftigt. Er fand, daß sowohl Baryt-, Strontianwasser wie auch Zuckerkalklösungen mit Stärkelösungen Niederschläge geben. Die Fällung war bei Gegenwart von Alkohol vollständig; allerdings fand er die Zusammensetzung der Barytstärke-Niederschläge abhängig von den Konzentrationsverhältnissen. Im Maximum wurden 12,36 Teile Bariumoxyd gebunden; Lindner nimmt als Zusammensetzung der Fällung $(C_6H_{10}O_5)_8BaO$, also eine Octamylose-Bariumverbindung an. Dies trifft mit großer Annäherung zu, wenn man den Barytgehalt auf $C_6H_{10}O_5 = 100$ bezieht (berechnet 11,9% BaO). Weiter haben sich P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz und A. Walti eingehend

¹⁾ Chem.-Ztg. 11, 147 [1887].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 454 [1888]; Ztschr. angew. Chem. 1888, 232.