

Leo Gans, Dr. phil., Frankfurt a. M.,
 F. Filippuzzi, Professor, Padua,
 Louis Henry, Professor, Löwen,
 A. R. Leeds, Philadelphia,
 E. Winkelhofer, Assist. am polytechn. Institut, Brünn.

Vorträge.

65. C. Scheibler: Ueber ein einfaches Verfahren, den procentischen Wassergehalt der verschiedenen Stärkemehlsorten zu bestimmen.

Auf der diesjährigen Generalversammlung der Stärke- und Stärke-zuckerfabrikanten zu Berlin wurde darauf hingewiesen, wie wichtig es sei, ein einfaches Verfahren zu besitzen, um rasch und mit annähernder Genauigkeit den Wassergehalt im Stärkemehl bestimmen zu können, da wegen der GröÙe desselben in der Regel zwischen Producenten und Käufern Streitigkeiten entständen. Ich äußerte bei dieser Gelegenheit die Vermuthung, daß es gelingen müsse, die Menge des in einem gegebenen Stärkemehl enthaltenen Wassers aus der Dichtigkeitsänderung zu erschließen, welche Alkohol von einer bestimmten Stärke erleidet, wenn er mit einer gewissen Menge wasserhaltigen Stärkemehls genügende Zeit in Berührung gewesen sei, da die Stärke außer ganz unwesentlichen Spuren von Fett an starken Alkohol nichts anders als Wasser abgeben könne, und ich versprach diese Vermuthung, welche voraussichtlich zu einem einfachen, keine chemischen Kenntnisse erfordernenden Prüfungs-Verfahren führen dürfte, einer experimentellen Untersuchung zu unterwerfen.

Diese Untersuchung hat nun in der That die Richtigkeit meiner Voraussetzung bestätigt und gezeigt, daß sich der Wassergehalt eines Stärkemehls in kürzester Zeit und mit einer practischen Anforderungen durchaus genügenden Genauigkeit mittelst Alkohol bestimmen läßt. Im Nachstehenden werde ich über die Versuche, welche hierüber angestellt wurden, berichten. Die Versuche selbst führte Hr. L. Best aus Osthofen auf meine Veranlassung und in meinem Laboratorium mit großer Sorgfalt aus; es wurde dazu Alkohol von $90\frac{8}{10}$ Tralles oder dem spec. Gew. = 0.8339 bei $12\frac{4}{10}^{\circ}$ R. verwendet, da sich ein solcher als genügend stark erwies und leicht aus käuflichem hochprocentigen Spiritus durch geringen Wasserzusatz hergestellt werden kann.

Je 100 Cubikcentimeter = 83.4 Gramm desselben wurden in einer trocknen, mit Stöpsel verschließbaren Flasche mit dem halben Gewichte, 41.7 Gramm verschiedener Stärkemehlproben, deren Wassergehalte vorher durch genaue Austrocknungsversuche ermittelt waren, zusammen-

gebracht und unter häufigem Umschütteln $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde in Berührung gelassen. (Wie wiederholte Versuche erwiesen, genügt ein solcher Zeitraum, um eine vollständige Aufnahme des Wassers des Stärkemehls durch den Alkohol herbeizuführen.) Nächstdem wurde der Alkohol abfiltrirt, auf die Normaltemperatur gebracht und sein spec. Gew. mittelst einer feinen Waage mit Senkkörper nach Mohr'schem Princip ermittelt.

Man hätte erwarten können, daß das gesammte Wasser der Stärkemehlproben von dem Alkohol entzogen würde und zu dessen Verdünnung beitrage, in welchem Falle man die Dichtigkeitänderung desselben im Voraus theoretisch hätte berechnen können. Die Versuche zeigten aber, daß man das in einem Stärkemehl vorhandene Wasser mittelst 90procentigem Alkohol nur bis auf 11.4 Procent zu entziehen vermag*), und daß Stärkemehlproben von weniger als 11.4 Proc. Wassergehalt dagegen den zugesetzten Alkohol mehr oder weniger entwässern.

In vorbeschriebener Weise wurden 11 Stärkemehlproben von sehr differirender Gehalten an Wasser geprüft und haben besondere Versuche gezeigt, daß Stärkemehle verschiedener Abstammung (Kartoffel-, Weizen-, Mais-Stärke) sich gegen Alkohol völlig gleich verhalten.

Die Resultate sind folgende:

Specificisches Gewicht des Alkohols 12 $\frac{1}{2}$ ° R.	Wassergehalt der Stärke		Differenz
	gefunden	nach der Ta- belle berechnet	
	Proc.	Proc.	Proc.
0.8233	0.00	0.87	+ 0.87
0.8230	0.52	0.50	— 0.09
0.8255	3.00	3.22	+ 0.22
0.8344	10.86	11.81	+ 0.95
0.8342	11.05	11.63	+ 0.58
0.8335	11.52	11.00	— 0.52
0.8405	16.46	17.00	+ 0.54
0.8403	17.36	16.81	— 0.55
0.8444	20.77	20.80	+ 0.03
0.8580	36.18	36.13	— 0.05
0.8705	52.32	52.30	— 0.02
		Mittlerer Fehler	+ 0.18

*) Ein Stärkemehlhydrat von der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$ besitzt genau 10 Proc. Wasser, und ich vermute, daß man durch absoluten Alkohol den Wassergehalt des Stärkemehls bis auf diesen Gehalt wird entziehen können, was ich durch Versuche noch näher zu bestimmen gedenke.

Diese Zusammenstellung enthält in der ersten Columne die gefundenen specifischen Gewichte der von den Stärkemehlproben abfiltrirten alkoholisch-wässrigen Flüssigkeiten*), in der zweiten die analytisch, also direct gefundenen Wassergehalte dieser Stärkemehlproben nach Procenten, in der dritten die aus den specifischen Gewichten der Alkoholauszüge in weiter unten angegebener Weise indirect berechneten Wassergehalte und in der letzten Columne die Differenzen dieser directen und indirecten Wasserbestimmungen.

Um aus den spec. Gewichten der Alkoholauszüge den procentischen Wassergehalt der Stärkemehlproben abzuleiten, wurden die ersteren, sowie die zugehörigen directen Wasserbestimmungen auf ein Coordinatensystem übertragen und aus den dabei sich ergebenden Punkten eine mittlere Curve construirt, nach welcher also die berechneten Wassergehalte durch graphische Interpolation sich ergaben. Eine solche mittlere Curve repräsentirt annähernd diejenigen Punkte, die für die directen Versuchsergebnisse sich ergeben würden, wenn man dieselben nach der Methode der kleinsten Quadrate von den wahrscheinlichen Versuchsfehlern befreit hätte, und die aus einer solchen Curve abgeleiteten Werthe verdienen daher größeres Vertrauen, als die directen Wasserbestimmungen. Den Differenzen in obiger Versuchstabelle zufolge betragen die Abweichungen zwischen den wirklich gefundenen und den theoretisch berechneten Wassergehalten (mit Ausnahme zweier größeren) meist ± 0.5 Proc., doch darf man annehmen, daß die Größe dieser Abweichung vornehmlich in den directen Bestimmungen zu suchen ist und nur der mittlere Fehler der ganzen Versuchsreihe, $+ 0.18$ oder rund 0.2 Proc. als die eigentliche Fehlergröße der indirecten Bestimmung zu betrachten ist. Aber abgesehen hiervon beträgt der Fehler, welchen man nach dem hier besprochenen Prüfungsverfahren bei Wasserbestimmungen im Stärkemehl begeht, ungefähr nur ± 0.5 Proc., und dies ist eine für practische Anforderungen meist gleichgültige Größe.

Aus der vorbesprochenen Curve wurde nun die nachstehende Tabelle abgeleitet, die den Wassergehalt eines Stärkemehls nach vollen Procenten aus der gefundenen Alkoholdichtigkeit zu ersehen gestattet.

Für die Bedürfnisse der Praxis habe ich ein Aräometer construirt, mittelst welches man die Dichtigkeit des Alkohols vor und nach den Versuchen bestimmt und an dessen Scala die in einem Stärkemehl vorhandene Wassermenge sofort nach Procenten abgelesen werden kann. Ein demselben angefügtes Procentthermometer ermöglicht, den Einfluß einer Abweichung von der Normaltemperatur zu corrigiren.

*) Diese Flüssigkeiten wurden zuweilen nach Beendigung des Versuchs zur Trockne verdunstet, um zu sehen, ob ein wesentlicher Rückstand hinterbleibe; derselbe war aber stets kaum wägbar.

Tabelle

über die Dichtigkeiten, welche Alkohol von 0.8339 spezifischem Gewicht zeigt, wenn 2 Gewichtstheile desselben mit einem Gewichtstheil Stärkemehl von nachstehenden Wassergehalten in Berührung gewesen sind.

Temperatur $12\frac{1}{2}^{\circ}$ R.

Stärke	Alkohol	Stärke	Alkohol	Stärke	Alkohol
Proc. Wasser	spec. Gew.	Proc. Wasser	spec. Gew.	Proc. Wasser	spec. Gew.
0	0.8226	22	0.8455	44	0.8643
1	0.8234	23	0.8465	45	0.8651
2	0.8243	24	0.8474	46	0.8657
3	0.8253	25	0.8484	47	0.8665
4	0.8262	26	0.8493	48	0.8673
5	0.8271	27	0.8502	49	0.8680
6	0.8281	28	0.8511	50	0.8688
7	0.8291	29	0.8520	51	0.8695
8	0.8300	30	0.8529	52	0.8703
9	0.8311	31	0.8538	53	0.8710
10	0.8323	32	0.8547	54	0.8716
11	0.8335	33	0.8555	55	0.8723
12	0.8346	34	0.8563	56	0.8731
13	0.8358	35	0.8571	57	0.8738
14	0.8370	36	0.8579	58	0.8745
15	0.8382	37	0.8587	59	0.8753
16	0.8394	38	0.8595	60	0.8760
17	0.8405	39	0.8603	61	0.8767
18	0.8416	40	0.8612	62	0.8775
19	0.8426	41	0.8620	63	0.8783
20	0.8436	42	0.8627	64	0.8791
21	0.8446	43	0.8635	65	0.8798

66. Alexander Müller: Studien über Affinität in Eisenchloridlösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes.

Nur wenn die Intensität einer gefärbten Lösung (bei gleichbleibender Farbenqualität) durch Verdünnung umgekehrt proportional der Raumvermehrung abnimmt, ist man zu der Annahme berechtigt, daß