

534. C. Schmitt und Josef Rosenhek: Zur Kenntnis des Gallisins.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. October*); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im siebenten Hefte¹⁾ des XVII. Jahrganges dieser Berichte hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Cobenzl, in einer Abhandlung betitelt: Ueber die Zusammensetzung der im käuflichen Stärkezucker enthaltenen unvergärbaren Substanz und deren Ermittlung, unter anderem die Formel des isolirten Körpers selbst, dem der Name Gallisin beigelegt wurde, ferner die der Kalium- und Baryumverbindung desselben, und endlich auch die Zusammensetzung des Acetyl-derivates veröffentlicht. Ebenso wurde das optische Verhalten schon kurz charakterisirt, und des Umstandes Erwähnung gethan, dass das Gallisin, dem die empirische Formel $C_{12}H_{24}O_{10}$ beigelegt wurde, bei der Behandlung mit Säuren in Traubenzucker übergehe.

Zieht man nun die Thatsache in Betracht, dass der neue Körper zweifellos ein Uebergangsprodukt von der Stärke zum Zucker ist, so kann man mit Bestimmtheit sagen, dass er in naher und inniger Beziehung zu den Kohlehydraten stehen müsse. Ihn schlechtweg als Kohlehydrat anzusprechen, erlaubt das Zahlenverhältniss der Wasserstoff- und Sauerstoffatome, wie wir es vorläufig annehmen müssen, nicht, da, wie allgemein angenommen, in den Kohlehydraten die Zahl der Wasserstoffatome zu der der Sauerstoffatome sich wie 2 zu 1 verhält.

Im Uebrigen ist es nicht schwer, dem Gallisin seinen Platz in der Reihe der Uebergangsprodukte von der Stärke zum Zucker anzuweisen. Bekanntlich geht man bei der Verzuckerung der Stärke im Grossen, in der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck so weit, bis weder Stärke (Jodreaktion) noch Dextrin (Alkoholfällung) in deutlich wahrnehmbarer Menge vorhanden sind. Da nun als Endprodukt ein Material erhalten wird, welches bis zu 25 pCt. von jener beschriebenen unvergärbaren Substanz enthält, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass diese in der Reihe der Zwischenprodukte hinter das Dextrin zu stellen sei, dass es also dem Traubenzucker relativ schon näher stehe als der Stärke.

In dieser zweiten Mittheilung über die unvergärbare Substanz soll Bericht erstattet werden.

1. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Gallisin.
2. Ueber die Einwirkung von Brom auf Gallisin.

*) Siche S. 2380.

1) S. 1000.

3. Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Gallisins mit Kalk.
4. Ueber die Veränderung des Gallisins mit Pankreas.
5. Ueber die Versuche zur Feststellung des spec. Drehungsvermögens des reinen Gallisins.
6. Ueber die Analyse des käuflichen Stärkezuckers, mit Berücksichtigung und quantitativer Bestimmung des Gallisins.

1. Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Gallisin.

P. Claesson¹⁾ war der erste, welcher die Produkte der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Kohlehydrate studirt hat. Er beschreibt sowohl die chlorhaltigen sauren und primären Reaktionsprodukte, als auch die chlorfreien Barytsalze der Säuren. Auch macht er schon auf den Umstand aufmerksam, dass es schwer, wenn nicht unmöglich sei, Barytsalze zu erhalten, welche auf 6 Atome Kohlenstoff 2 Atome Baryum enthalten, und schreibt dieses auf Rechnung der Anwesenheit ätherschwefelsaurer Salze niedrigeren Grades. Die Maximalmenge von Baryumatomen, die in seinen Versuchen auf 6 Kohlenstoffatome kommen, ist 1.75 statt 2.

Trägt man reines und trockenes Gallisin in kleinen Portionen in Chlorsulfonsäure (erhalten durch Destillation von conc. Schwefelsäure mit Phosphoroxychlorid; Siedepunkt 158° C.) ein, so löst sich dasselbe unter stürmischer Entwicklung von Salzsäuregas auf. Setzt man das Eintragen so lange fort, als noch leicht Lösung erfolgt, so hat man schliesslich eine syrupöse Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Jede Erwärmung ist zu vermeiden, weil schon bei 60—70° Zersetzung unter Bräunung der Flüssigkeit eintritt.

Als durch mehrere Versuche die Unmöglichkeit dargethan war, das primäre Reaktionsprodukt krystallisirt zu erhalten, wurde von einem Stehenlassen des Syrups Abstand genommen, da nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur Bräunung eintritt, und die Reaktionsflüssigkeit, behufs Darstellung einer wässrigen Lösung, also gleich auf Eisstücke tropfen gelassen, um jede Spur von Erwärmung zu vermeiden.

Die erhaltene Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und durch Filtriren von dem ausgeschiedenen schwefelsauren und dem überschüssigen kohlen-sauren Baryt befreit.

Giesst man nun die klare Flüssigkeit in dünnem Strahle in das mehrfache Volumen absoluten Alkohols, so erhält man einen blendend

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 20, II, 18.

weissen, flockigen Niederschlag des Barytsalzes, den man nur noch mehrere Male in Wasser lösen und auf die erwähnte Weise mit Alkohol fällen muss, um ein vollkommen chlorfreies Präparat zu erhalten.

Es empfiehlt sich im Allgemeinen immer, wenn man hygroskopische Körper mit Alkohol zu fällen hat, die wässerigen Lösungen in dünnem Strahle in das mehrfache Volumen absoluten Alkohols einfliessen zu lassen, statt, wie es Claesson gerade an dieser Stelle thut, Alkohol zu der Flüssigkeit zu fügen und die ausgeschiedene weiche und fadenziehende Substanz mit Alkohol bis zur sandigen Consistenz zu schütteln. Der Niederschlag wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Im trockenen Zustande stellt das Barytsalz ein weisses, ziemlich hygroskopisches Pulver dar, welches sich bei längerem Liegen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch zwischen 80 und 100° schwärzt.

Seiner Zusammensetzung nach ist das Salz isomer mit Claesson's dextrosetetraschwefelsaurem Baryt.

Es ist sogar ziemlich sicher, dass beide identisch sind, wenn man berücksichtigt, dass das Gallisin bei Behandlung mit Säuren in Traubenzucker übergeht, aus welchem ja Claesson seinen dextrosetetraschwefelsauren Baryt dargestellt hat.

Das Drehungsvermögen der Säure aus dem Gallisin, berechnet aus der Drehung des Barytsalzes in wässriger Lösung, ergiebt sich zu 52°. Claesson fand 51°.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

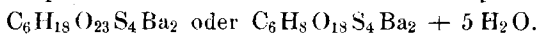
0.4406 g Substanz gaben	0.2284 BaSO ₄	= 0.1343	Ba = 30.47 pCt.
0.5730 g	»	0.6050 BaSO ₄	= 0.08309 S = 14.50 » S
0.4730 g	»	0.0904 H ₂ O	= 0.010044 H = 2.12 » H
		und 0.1472 CO ₂	= 0.040145 C = 8.49 » C.

Berechnet man aus diesen Daten, wie viele Atome Baryum, Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff auf 6 Atome Kohlenstoff kommen, so findet man:

Auf 6 Atome C kommen	1.88 At. Ba
» » » » »	3.84 » S
» » » » »	18.00 » H
» » » » »	23.54 » O.

Die empirische Formel des dextrosetetraschwefelsauren Baryts ist C₆H₈O₁₈S₄Ba₂. Wir fanden also 1.88 Atome Baryum statt 2 und 3.84 Atome Schwefel statt 4, was eben durch die Beimengung der erwähnten ätherschwefelsauren Salze niedrigeren Grades bedingt ist.

Sieht man von diesen ab, d. h. rundet man die Atomgewichtsquotienten entsprechend ab, so hat unser Salz die empirische Formel:



	Berechnet	Gefunden
für $C_6 H_8 O_{18} S_4 Ba_2 + 5 H_2 O$		
C	8.37	8.49 pCt.
H	2.02	2.12 »
S	14.88	14.50 »
Ba	31.86	30.47 »
O	42.79	44.42 »

Wenn man annimmt, es wäre die von uns dargestellte Aethersäure identisch mit der Dextrosetetraschwefelsäure Claesson's, so könnte der Umstand, dass das primär entstandene Dextrosetetraschwefeläurechlorid nicht krystallisirt zu erhalten war, nur so erklärt werden, dass bei dem beschriebenen Prozesse aus dem Gallisin noch ein Körper entsteht, welcher die Krystallisation verhindert.

2. Ueber die Einwirkung von Brom auf Gallisin.

Hlasiwetz und Habermann¹⁾ sind durch ihre Arbeiten über die Produkte der Einwirkung von Brom resp. Chlor auf Kohlehydrate zu dem Schlusse gelangt, dass alle diejenigen Körper dieser Reihe, welche leicht in Gährung versetzt werden können, in Säuren übergehen, welche noch den Kohlenstoffgehalt des Ausgangsmaterials enthalten. Schwer oder nicht vergärbare Kohlehydrate geben Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte.

Diesem Satze gemäss, dem keine Ausnahme entgegensteht, war die Wahrscheinlichkeit gegeben, dass das unvergärbare Gallisin in eine Säure übergehen würde, welche nicht mehr 12 Atome Kohlenstoff enthält.

Die diesbezüglichen Versuche wurden nach Angabe der beiden citirten Forscher ausgeführt. 30 g Gallisin wurden zu $\frac{1}{2}$ L in Wasser gelöst, und in einer wohlverschlossenen Champagnerflasche 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, wobei in ein- bis zweistündigen Intervallen Brom zugesetzt wurde. Es wurden im Ganzen bis zu 75 g Brom aufgenommen.

Gegen Ende des Processes ist der in der Flasche herrschende Druck ein ziemlich bedeutender.

Bei jedesmaligem Oeffnen der Flasche ist ein deutlicher Geruch nach Bromoform wahrzunehmen. Die erhaltene klare Flüssigkeit wurde auf bekannte Weise verarbeitet.

Auch wir konnten das primäre Produkt der Bromirung in keinem Falle isoliren. Beim Eindampfen der bromirten Flüssigkeit erfolgt Schwärzung unter heftiger Entwicklung von bromwasserstoffsäurem Gase.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 121.

Zur Entbromung verwendeten wir frisch gefälltes, feuchtes Silberoxyd. Das Filtrat von dem gebildeten Bromsilber beginnt rasch von ausgeschiedenem Silber getrübt zu werden, weshalb die Zersetzung mit Schwefelwasserstoff sofort vorgenommen wurde. Alle Versuche, die Lösung der freien Säure zum Krystallisiren zu bringen, blieben erfolglos. Selbst nach sehr langem Stehen zeigten sich keine Krystalle.

Diese Säure aus dem Gallisin ist optisch aktiv und zwar rechtsdrehend. Sie giebt sowohl mit Bleiessig als auch mit Bleizuckerlösung flockige Fällungen, die in Wasser nicht löslich sind. Alle aus anderen Kohlehydraten durch Einwirkung von Chlor resp. Brom dargestellten Säuren geben keine Niederschläge mit neutraler Bleizuckerlösung.

Eine Eisenchloridlösung, welche nur geringe Mengen der Säure enthält, lässt mit Alkalien versetzt kein Eisenoxydhydrat fallen.

Fehling'sche und Knapp'sche Lösung werden durch die neue Säure leicht und rasch reducirt. Durch Neutralisiren mit den Carbonaten des Kalks, Baryts und Cadmiums erhält man die nicht krystallisirbaren Salze der Basen. Alle werden aus ihren Lösungen durch Alkohol weiss und flockig gefällt.

Sie stellen im trockenen Zustande schwach gelblich gefärbte oder weisse, hygroskopische Körper dar, welche bei höherer Temperatur ausserordentlich leicht zersetzlich sind. Bei 60° C. beginnt Zersetzung unter Aufblähen, bei 110° C. ist sie unter starker Bräunung beendet.

Analysen, welche an Präparaten verschiedener Bereitung nach Trocknen über Schwefelsäure ausgeführt wurden, ergaben weit differirende Zahlen, da die Salze Wasser enthielten, dessen Bestimmung, in Anbetracht der Zersetzlichkeit der Präparate, unmöglich war.

Von den vielen Analysen der Salze, die im Laufe der Untersuchung ausgeführt wurden, stimmen die Zahlen nur weniger und das nur in ziemlicher Annäherung mit denen, die für den sogenannten gluconsauren Kalk resp. Baryt gefunden worden sind, überein. Jedoch haben alle die erzielten analytischen Resultate, da sie sich nicht auf Substanzen von constanter Zusammensetzung beziehen, einen nur sehr geringen Werth.

Das aber geht aus unseren Versuchen mit Sicherheit hervor, dass das Gallisin bei Behandlung mit Brom und darauffolgender Entbromung mit Silberoxyd eine Säure liefert, welche mit keiner der aus den Kohlehydraten auf dieselbe Weise erhaltenen Säure identisch ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Ausbeuteverhältnisse ziemlich schlechte sind.

Wir beabsichtigen, das Gallisin auch der Einwirkung von Chlor auszusetzen, vielleicht können wir die Ausbeute erhöhen und ein Pro-

dukt von günstigeren Eigenschaften erzielen, welches letztere, nach allem bis jetzt in dieser Richtung bekannt gewordenen Thatsächlichen, ziemlich unwahrscheinlich ist.

3. Ueber die Produkte der trockenen Destillation des Gallisins mit Kalk.

Von einem Mischen des trockenen Gallisins mit Kalk musste, wegen der ausserordentlichen Hygroskopicität des letzteren, Umgang genommen werden.

Es wurde eine wässrige Gallisinlösung von bekanntem Gehalte stark eingengt und der Syrup mit ungefähr einem Viertel der nothwendigen Kalkmenge verrieben, bis nur mehr harte Brocken vorhanden waren. Diese wurden gemahlen und hierauf mit dem Reste des Kalks so lange unter energischem Reiben gemischt, bis das Ganze ein gleichmässig feines, dem Ansehen nach homogenes, weisses Pulver darstellte. Die im Ganzen verwendete Kalkmenge betrug dem Gewichte nach das vierfache der Gallisinmenge.

Bei der Destillation bläht sich die Mischung stark auf und erreicht ein fast zweimal so grosses Volumen, wie anfangs.

Im Uebrigen verläuft der Process ganz so, wie ihn Frémy¹⁾ beschreibt. Nur muss die Temperatur höher gehalten werden, weil gerade diejenigen Theilchen des Kalks, die mit den Gallisintheilchen in innigster Berührung sind, schon durch den Wassergehalt des ursprünglichen Syrups hydratisirt wurden.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer wässrigen und einer öligen.

Da uns nur wenig Material zu Gebote stand, so mussten wir uns darauf beschränken, im wässrigen Theile des Destillates Essigsäure und Aceton qualitativ nachzuweisen.

Aus der geringen Menge öligen Destillates gelang es uns, etwas von einer zwischen 82 und 86° C. siedenden Flüssigkeit zu gewinnen, welche ausgeprägt den Habitus des Frémy'schen Metacetons trägt und aller Wahrscheinlichkeit nach mit diesem Körper identisch ist.

4. Ueber die Veränderung des Gallisins durch Pankreas.

In einem Vortrage²⁾, den Soxhlet auf der Generalversammlung deutscher Spiritusinteressenten gehalten, theilte er die Dextrinarten, je nach ihrer Entstehung, in Diastasedextrine und Säuredextrine ein.

Die Diastasedextrine haben nach Soxhlet die Eigenschaft, durch Pankreas in eine durch Hefe erregbare Form übergeführt zu werden,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 15, 278.

²⁾ Industriehblätter 1884, 17, 132.

d. h. in eine Form, in welcher sie der alkoholischen Gährung fähig sind. Den Sauredextrinen soll diese Eigenschaft gänzlich abgehen.

Soxhlet selbst erklärte in dem citirten Vortrage, dass er die unvergahrbare Substanz im Stärkezucker zu den Sauredextrinen zähle.

Es war interessant, diesbezügliche Versuche mit absolut zuckerfreiem Gallisin vorzunehmen.

Es wurde ein Preparat verwendet, welches, nach der in der ersten Abhandlung gegebenen Vorschrift, auf das sorgfältigste bereitet worden war.

Die Pankreaslosung war nach bewährter Angabe hergestellt, die Hefe frisch und wirksam.

Die bei unseren Versuchen ermittelten Resultate bestätigen die Behauptung Soxhlet's nicht.

Wenn man Gallisin in mässig concentrirter Lösung mit Pankreas nur ganz kurze Zeit stehen lässt, so kann beim nachherigen Versetzen mit Hefe allerdings keine Gährung beobachtet werden.

Lässt man aber das Gallisin längere Zeit mit Pankreas in Berührung und sorgt für einen ganz mässig warmen Raum, in dem man das Gemisch sich selbst überlässt, so tritt nun einige Zeit nach Hinzufügung von Hefe eine je nach der Dauer der Einwirkung des Pankreas mehr oder weniger lebhaft Gasentwicklung ein, und es lässt sich aus der so weit als möglich vergohrenen Flüssigkeit relativ viel eines farblosen Liquidums gewinnen, welches, mehrere Male über wasserfreiem Kupfersulfat destillirt, ein Preparat liefert, welches den Geruch, Geschmack und Siedepunkt des Aethylalkohols zeigt.

Jodoformreaktion und Xanthogenatbildung treten selbstverständlich in ausgezeichneter Schönheit auf.

Fasst man das Vorhergehende kurz zusammen, so kann man sagen:

Das Gallisin (das Sauredextrin im Stärkezucker nach Soxhlet) ist durch Pankreas in eine durch Hefe erregbare Form überführbar. Die Menge des ausgegebenem Gallisinquantum entstehenden Aethylalkohol oder in erster Linie die Menge der gebildeten der alkoholischen Gährung fähigen Substanz ist abhängig von der Dauer der Berührung zwischen Gallisin und Pankreas und wächst mit jener.

Eine vollständige Ueberführung des Gallisins in eine erregbare Form ist uns bis jetzt nicht gelungen.

5. Ueber einige Versuche zur Feststellung des specifischen Drehungsvermögens des reinen Gallisins.

Schon in der ersten Abhandlung finden sich einige Daten über das Drehungsvermögen des Gallisins in wässeriger Lösung und ist auf pag. 1007 eine kleine Tabelle abgedruckt, aus welcher hervorgeht,

dass das specifische Drehungsvermögen des neuen Körpers mit steigendem Wassergehalte der Lösung nicht unerheblich wachse.

Eine grosse Zahl neuer Versuche hat diese Thatsache bestätigt.

Verwendet wurden absolut reine Gallisinlösungen variabler Concentration unter steter Berücksichtigung ihres specifischen Gewichtes, bezogen auf Wasser von 4° C. als Einheit.

In der folgenden Tabelle bezeichnet:

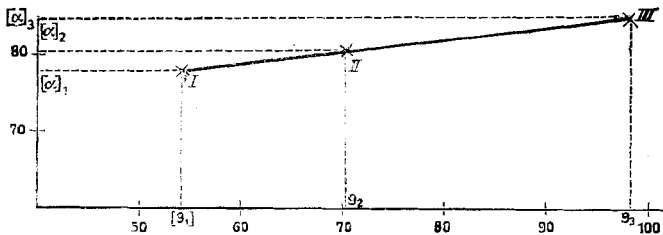
- a die Menge Gallisin auf 100 ccm Lösung,
- a₁ die Menge Gallisin auf 100 g Lösung,
- p das specifische Gewicht der Lösungen,
- q die Menge Wasser in 100 g Lösung,
- α den Drehungswinkel der betreffenden Lösung,

[α]_D die nach der Formel $\frac{\alpha}{l \cdot d}$ berechnete jeweilige specifische Drehung, wo l die Rohrlänge in Decimetern und d die Menge Gallisin im Kubikcentimeter Lösung bedeutet.

No.	a	a ₁	p	q	α	[α] _D
I.	54.5808	45.8655	1.191805	54.1345	84.40	77.32
II.	32.0335	29.3426	1.091723	70.6574	56.48	80.14
III.	1.63882	1.6405	0.998959	98.3595	3.06	84.91

Wenn man nun die Werthe von q (q₁, q₂, q₃) als Abscissen und die Werthe von [α]_D ([α]₁, [α]₂, [α]₃) als Ordinaten in ein rechtwinkeliges Coordinatensystem einträgt, so erhält man, wie die unten stehende Figur zeigt, eine fast gerade Linie, d. h.:

Das specifische Drehungsvermögen des Gallisins in wässriger Lösung steigt annähernd proportional mit zunehmender Menge des Lösungsmittels.



Mit anderen Worten, es ist die Steigerung des specifischen Drehungsvermögens [α]₂ - [α]₁, [α]₃ - [α]₁, [α]₃ - [α]₂ eine Funktion des

steigenden Gehaltes der Lösungen an Wasser $q_2 - q_1$, $q_3 - q_1$, $q_3 - q_2$, also:

$$[\alpha]_2 - [\alpha]_1 = B(q_2 - q_1),$$

$$[\alpha]_3 - [\alpha]_1 = B(q_3 - q_1),$$

$$[\alpha]_3 - [\alpha]_2 = B(q_3 - q_2),$$

wo B eine Constante ist, welche anzeigt, in welchem Maasse sich das spezifische Drehungsvermögen mit zunehmendem Wassergehalte ändert.

Für die betreffenden Werthe von $[\alpha]$ gelten nun folgende Gleichungen: $[\alpha]_1 = A + Bq_1$, $[\alpha]_2 = A + Bq_2$, $[\alpha]_3 = A + Bq_3$, wobei A eine Constante ist und das spezifische Drehungsvermögen des reinen Gallisins für sich repräsentirt.

Aus I. und II. ergibt sich $A = 68.09$, $B = + 0.17067$

» I. » III. » » $A = 68.03$, $B = + 0.171620$

» III. » II. » » $A = 67.99$, $B = + 0.171487$

Im Mittel als $A = 68.036$, $B = + 0.171484$ *)

und allgemein

$$[\alpha]_D = 68.036 + 0.171481q.$$

6. Ueber die Analyse des käuflichen Stärkezuckers mit Berücksichtigung und quantitativer Bestimmung des Gallisins.

Man pflegte bis jetzt die Analyse des käuflichen Stärkezuckers in der Weise auszuführen, dass man neben einer Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes noch eine Titirung von Fehling'scher oder Knapp'scher Lösung mit der ungefähr 1procentigen Lösung des Präparats vornimmt, indem man die Beobachtung Neubauer's, dass die »unvergärbare Substanz« Fehlig'sche Lösung nur sehr wenig reducire, stillschweigend als richtig annimmt.

Anthon¹⁾ war der erste, welcher ein scharfsinniges Verfahren ausarbeitete zur Bestimmung alles dessen im käuflichen Stärkezucker, was nicht Zucker, aber auch nicht Wasser und Asche ist. Es liegt auf der Hand, dass dasjenige, was nach diesem Verfahren bestimmt wird, der Hauptsache nach Gallisin ist.

Dieses Verfahren stützt sich auf die Beobachtung, dass das spezifische Gewicht einer wässerigen Lösung von käuflichem Traubenzucker um so höher ist gegenüber dem einer reinen Glucoselösung von demselben Gehalte an fester Substanz, je mehr »Nichtzucker« in dem zu untersuchenden Material vorhanden ist.

*) Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 188.

¹⁾ Dingl. Journ. 151, 213.

Es ist hier nicht der Ort, um auf das Anthon'sche Verfahren näher einzugehen. Es ist ungewöhnlich zeitraubend und hat alle die Mängel, welche den Methoden mit empirisch ermittelten Tabellen anhaften.

Versuche, die im Wesentlichen schon in der ersten Abhandlung veröffentlicht wurden, haben dargethan, dass die Neubauer'sche Beobachtung bezüglich der Reduktionsfähigkeit des Gallisins gegenüber Fehling'scher Lösung dem Thatsächlichen widerspricht.

Das Gallisin reducirt Fehling'sche Lösung, und zwar werden 100ccm dieser Lösung durch 1.09784g Gallisin verbraucht.

Es erübrigt noch, eine Methode anzugeben, welche gestattet, Gallisin und Traubenzucker vollkommen genau neben einander zu bestimmen.

Das Verfahren besteht wesentlich darin, dass man mit einer weniger als einprocentigen Lösung des zu untersuchenden Stärkezuckers Fehling'sche Lösung titrirt und so feststellt, wie viel reducirende Substanz, Glucose und Gallisin im käuflichen Stärkezucker vorhanden ist, ausgedrückt natürlich durch Kubikcentimeter Fehling'scher Flüssigkeit.

Eine zweite gewogene Menge Substanz lässt man, mit reiner Hefe angesetzt, möglichst vollständig vergähren, filtrirt und verdünnt zu einer, bei Annahme eines Gehaltes von 25 pCt. Gallisin im Stärkezucker, $\frac{1}{2}$ procentigen Lösung. Mit dieser titrirt man wieder Fehling'sche Lösung und erhält auf diese Weise direkt den Gallisinhalt. Eine einfache Rechnung ergibt die Glucose. Man arbeitet am besten so, dass man ungefähr 20 g des Untersuchungsmaterials zu einem kleinen Volumen löst und in zwei Theile theilt. Der eine Theil 10 g wird auf 1 L mit Wasser verdünnt und titrirt. Der andere Theil wird mit Hefe vergohren, auf $\frac{1}{2}$ L verdünnt und mit Fehling'scher Flüssigkeit titrirt.

Sei A die gewogene Menge Substanz,

a die Zahl Kubikcentimeter Fehling'scher Lösung, verbraucht von $\frac{A}{2}$ g ursprünglicher Substanz,

b die Zahl Kubikcentimeter, verbraucht von $\frac{A}{2}$ vergohrener Substanz.

Sei ferner vorausgesetzt, dass:

100 ccm	Fehling'scher Lösung	1.09784 g	Gallisin
und 105.2 ccm	»	»	0.5 g Glucose nach Soxhlet ¹⁾

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 21, 227.

entsprechen, dann ist nach dem Ansätze $100 : 1.09784 = b : x$

$$x = \frac{b \cdot 1.09784}{100} \text{ die Menge Gallisin in } \frac{A}{2} \text{ Substanz}$$

und nach dem Ansätze $105.2 : 0.5 = (a - b) : y$

$$y = \frac{0.5(a - b)}{105.2} \text{ die Menge Glucose in } \frac{A}{2} \text{ Substanz}$$

oder $\frac{2 \times 1.09784 b}{100}$ die Menge Gallisin in A

und $\frac{2 \times 0.5(a - b)}{105.2}$ die Menge Glucose in A.

Nach dem Ansätze A : $\frac{2 \times 1.09784}{100} b = 100 : x_1$ ergibt sich

$$\underline{x_1 = 2.19568 \frac{b}{A}} \text{ (I) als Procentgehalt an Gallisin,}$$

und nach dem Ansätze A : $\frac{(a - b)}{105.2} = 100 : y_1$

$$\underline{y_1 = \frac{100}{105.2} \cdot \frac{a - b}{A}} \text{ (II) als Procentgehalt an Glucose.}$$

Beispiel: 20 g Stärke Zucker auf 200 ccm Lösung gebracht. 100 ccm dieser Lösung zu 1 L mit Wasser verdünnt. 50 ccm Fehling bedürfen zur Reduktion 31.6 ccm dieser Lösung, somit 1000 ccm, enthaltend 10 g Substanz, 1582 ccm Fehling. 100 ccm der Stärke Zuckerlösung wurden mit Hefe vergohren, filtrirt, auf $\frac{1}{2}$ L verdünnt.

Berechneter Gesamtverbrauch auf $\frac{1}{2}$ L ist 182 ccm Fehling.

Es ist also $A = 20$, $a = 1582$, $b = 182$ und $\frac{b}{A} = \frac{182}{20} = 9,1$,

$$\frac{a - b}{A} = \frac{1400}{20} = 70$$

und $9.1 \times 2.19563 = 19.98$ pCt. Gallisin, nach I,

$$70 \times \frac{100}{105.2} = 70 \times 0.95057 = 66.54 \text{ pCt. Glucose, nach II.}$$

Zum Schlusse führen wir noch eine kleine Tabelle an, welche die Resultate enthält, die wir bei Untersuchung verschiedener Stärke-zuckersorten des Handels nach unserer Methode erhalten haben.

No.	Asche	Wasser	Glucose	Gallisin
1	0.27	15.77	61.47	22.49
2	0.37	14.94	63.25	21.44
3	0.29	14.11	64.90	20.70
4	0.33	16.61	63.36	19.70
5	0.25	17.60	62.52	19.63
6	0.33	17.07	66.69	15.91
7	0.25	21.10	64.21	14.44
8	0.20	20.84	68.51	10.45
9	0.18	18.92	72.60	8.30
10	0.18	18.87	73.70	7.25
11	0.19	21.59	21.40	6.82

Wiesbaden. Schmitt's Laboratorium.

535. Alex. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Dritte Mittheilung.]

[Aus dem unorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 25. October *); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit der letzten Publication über diesen Gegenstand ¹⁾ habe ich mich unausgesetzt mit der weiteren Ausbildung dieses Verfahrens beschäftigt und möchte, ehe ich auf die erhaltenen Resultate näher eingehe, zunächst einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken. Zur Elektrolyse werden entweder galvanische Elemente (Bunsen-, Meidinger-, auch Leclanché- oder Daniel'sche Elemente) oder auch thermoelektrische Säulen empfohlen. Die Elemente von Meidinger u. s. w., welche längere Zeit hindurch constante Ströme liefern, sind nur in einzelnen Fällen, so z. B. zur Fällung von Kupfer, Wismuth und Cadmium anwendbar, da, auch bei Vereinigung einer grösseren Anzahl derselben, die Stromstärke zu gering ist, um die quantitative Ausscheidung der meisten Metalle aus den Lösungen der oxalsauren

*) Siehe S. 2380.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2771.