

Zwecke löse man 10 g *o*-Nitro-piperonylrhodanid in 250 ccm Alkohol; bei etwa 40° gebe man 25 ccm alkoholisches Ammoniak hinzu und leite 20 Minuten lang einen lebhaften Strom Schwefelwasserstoff ein, wobei man noch 10 ccm alkoholisches Ammoniak hinzugibt. Bald beginnt die Abscheidung von *o,o'*-Dinitro-piperonyldisulfid,  $[\text{CH}_2:\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2).\text{CH}_2.\text{S}]_2$ ; weitere Mengen fallen nach Zusatz von Wasser aus. Aus Aceton schießt der Körper in blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 103–104° an. Er ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter in Aceton und Essigäther, sehr leicht in Eisessig, nicht in Alkali.

0.1607 g Sbst.: 0.2675 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O. — 0.1694 g Sbst.: 10 ccm N (18°, 741 mm). — 0.2025 g Sbst.: 0.2214 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 45.25, H 2.85, N 6.60, S 15.12.

Gef. » 45.40, » 3.03, » 6.75, » 15.02.

Die Versuche, das Disulfid mit Zinn und rauchender Salzsäure oder Natriumsulfid zum Amino mercaptan zu reduzieren, verliefen erfolglos. — Die Behandlung des Nitro-piperonylrhodanids mit konz. Schwefelsäure, die zur Bildung des *o*-Nitro-piperonylestere der Carbaminthiolsäure, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.S.CO.NH<sub>2</sub>, führen sollte und die nach der für den *o*-Nitrobenzylester aufgestellten Vorschrift ausgeführt wurde<sup>1)</sup>, ergab gleichfalls nicht das erhoffte Resultat.

Es sei mir gestattet, Hrn. Geheimrat S. Gabriel für die Anregung zu dieser Arbeit und die während ihres Verlaufs erwiesene liebenswürdige Unterstützung bestens zu danken.

### 75. W. v. Kaufmann und A. Lewite: Über die Natur der Lösungen von Stärke in Formalin und die quantitative Rückverwandlung von Formalin Stärke in Stärke, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Farbentons von Jodlösungen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie, chemische Abteilung, in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 30. Januar 1919.)

Gleich vielen Hydroxyverbindungen besitzt die Stärke die Fähigkeit, mit Formaldehyd zu Additionsverbindungen zusammenzutreten. Solche Formalin-Stärke haben A. Classen<sup>2)</sup> sowie V. Syniewski<sup>3)</sup> in fester Form dargestellt. Beide Autoren haben angegeben, daß diese

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Th. Posner, B. 28, 1025 [1895].

<sup>2)</sup> A. Classen, D. R.-P. 92259, 94628 und 99378 [1896]; 95518 [1897]; C. 1897, I, 395; Therap. Monatshefte 11, 33 [1897].

<sup>3)</sup> V. Syniewski, A. 324, 201 [1902]; C. 1902, II, 986, 1248.

— im übrigen nach mehreren Methoden gewonnenen und auch unter sich verschiedenen — Formaldehyd-Stärke-Verbindungen wieder in ihre Bestandteile zerlegt werden können. Nach Classen erfolgt der Zerfall schon bei vorsichtigem Erwärmen der Formalin-Stärke, nach Syniewski durch hydrolysierende Mittel (Wasser, verdünnte Säuren). In Bestätigung der Angaben Syniewskis ist von einem von uns<sup>1)</sup> vor einiger Zeit gezeigt worden, daß bei der Zerlegung auf feuchtem Wege aus der Formalin-Stärke das Kohlenhydrat unverändert zurückgewonnen werden kann. Im Hinblick auf die allerdings schon durch qualitative Versuche widerlegte Annahme G. Wokers<sup>2)</sup>, daß unter dem Einfluß des Formaldehyds die Stärke diastatisch gespalten würde, haben wir nun den Vorgang auch quantitativ verfolgt.

Wir haben gefunden, daß durch eine Operation, wie sie kaum schonender gedacht werden kann, nämlich durch einfachen Zusatz von genügend Alkohol zu Auflösungen von löslicher Stärke in neutralem wäßrigen Formaldehyd die in jenen Gemischen vorhandene lockere Verbindung von Formalin und Stärke alkoholytisch vollständig zerlegt und die darin enthaltene Stärke vollkommen quantitativ zurückgebildet wird. Irgend ein Abbau der Stärke findet unter der Einwirkung des Formaldehyds nicht statt, obgleich die Lösung die von Syniewski beobachtete und von Woker neu beschriebene Skala der Jodfärbungen von blau über rot nach braun durchlaufen hatte und im Sinne des vermeintlichen Abbaus hätte weitgehend hydrolysiert sein müssen.

Diesem klaren und zwingenden Beweise gegenüber können wir es uns versagen, in eine förmliche Widerlegung auch der neueren irrigen Angaben von G. Woker Punkt um Punkt einzutreten<sup>3)</sup>.

Versetzt man Stärke mit genügend Formaldehyd, so verschwindet nach einiger Zeit die Fähigkeit zur Blaufärbung mit Jod und tritt,

<sup>1)</sup> W. v. Kaufmann, B. 50, 198 [1917]; Bio. Z. 78, 371 [1917].

<sup>2)</sup> G. Woker, B. 49, 2311 [1916].

<sup>3)</sup> G. Woker, B. 49, 2311 [1916]; 50, 679 [1917]. — Da die Grundlage der Voraussetzungen von der Diastasewirkung des Formaldehyds widerlegt ist, erübrigt sich zunächst auch eine Kritik der Angaben von Maggi und Woker (B. 50, 1188 [1917]; 51, 790 [1918]) über ein nicht analysiertes Osazon aus Formaldehyd-Stärke-Gemischen und ein gleichfalls nicht analysiertes Osazon, das nach Einwirkung eines unbekanntes Pilzes auf die Dialyseprodukte erhalten war. — Dabei ist ihnen auch noch entgangen, daß bei der Dialyse des Formalingemisches nichts als Stärke (s. L. Berczeller, Bio. Z. 84, 40 [1917]), aber keine Abbaustufe durch die Membran tritt; die mit Alkohol ausgefällte dialysierte Substanz reduziert nicht, färbt sich mit Jod

wie jüngst der eine von uns (l. c.) gezeigt hat, wieder auf, wenn durch irgend welche Maßnahmen der Formaldehyd entfernt oder auch nur die an sich lockere Verbindung zwischen Formaldehyd und Stärke aufgehoben wird. Zu unseren Versuchen verwendeten wir frisch über kohleisuren Kalk destillierten, also säurefreien Formaldehyd, der 33.5-prozentig war. Die aus der Formalinverbindung durch Fällung mit Alkohol (s. unten) regenerierte Stärke schloß keine Spur Formaldehyd oder Paraformaldehyd ein; sie zeigte keine Änderung in ihrer Reduktionskraft gegen alkalische Kupfersalze, war vollständig unverändert hinsichtlich ihres Drehungsvermögens und färbte sich mit Jodlösung rein blau. Alle diese Punkte beweisen, daß Spaltungsprodukte der Stärke (Dextrine oder gar tiefere Abbaustufen, wie Maltose, Isomaltose und Traubenzucker) nicht gebildet sein können. Insbesondere hätten höhere Dextrine der durch Alkohol wieder ausgefällten Stärke beigemischt sein und nach der Auflösung des regenerierten Produktes in Wasser Reduktionsfähigkeit und mit Jod die entsprechende Färbung zeigen müssen. Der Umstand, daß dieses nicht der Fall ist, ist ein neuer Beweis für die schon früher von dem einen von uns ausgesprochene Ansicht, daß die bei abnehmendem Formaldehydzusatz zu Stärkelösungen auftretenden Zwischentönungen zwischen Blau und braungelber Jod-Eigenfarbe (violette, rötliche und rotbraune Nuancen) ihre Entstehung vornehmlich der mehr oder minder vollständigen Aufhebung der für den Eintritt der Blaufärbung erforderlichen Atomgruppierungen in der Stärke verdanken. Es mag dahingestellt bleiben, ob diese Uebereinstimmung der Färbungen mit den Nuancen, wie sie die wahren Spaltprodukte des diastatischen Stärkeabbaus mit Jod annehmen, eine rein zufällige ist, oder ob sie dadurch zustande kommt, daß bestimmte Jodfärbungen stets an bestimmte Atomgruppierungen im Stärkemolekül geknüpft sind (s. u.). Für die Entwicklung der Farbenskala von Blau nach Braun wäre es also einerlei, ob bestimmte Ätherbindungen bezw. Hydroxylreste durch

---

unverändert blau usw. Die Beobachtung der Autoren schrumpft also darauf zusammen, daß Stärke durch einen aus der Luft stammenden Pilz verzuckert werden kann! — Es bleibe dahingestellt, ob die Dialysierbarkeit der Stärke die Folge einer durch Formaldehyd veränderten Porengröße der Membran oder eines gesteigerten Dispersionsgrades ist (s. im folg.). Auch die von Woker zur Stütze ihrer Anschauungen herangezogene Angabe, daß Formaldehyd den wahren diastatischen Abbau der Stärke durch Diastase fördere, ist inzwischen von L. Berczeller und E. Fodor (Bio. Z. 84, 48 [1917]) widerlegt worden; Formalin erwies sich viel eher als hemmend.

Formaldehyd besetzt oder durch die fortschreitende Hydrolyse beim wahren diastatischen Abbau aufgelöst bzw. umgruppiert werden.

Es wird die Jodstärke heute wohl allgemein nicht als eine chemische Verbindung nach stöchiometrischen Verhältnissen, sondern als eine Adsorptionsverbindung bzw. als eine feste Lösung von Jod in Stärke aufgefaßt<sup>1)</sup>.

Je nach der Molekulargröße, in der das Jod in einer solchen festen Lösung vorhanden ist, wird die Farbe schwanken. Jedenfalls läßt sich ein solcher Schluß aus vorliegenden Untersuchungen über die Farbe des Jods in Lösungen ziehen. So haben M. Loeb<sup>2)</sup>, Gautier und Charpy<sup>3)</sup>, E. Beckmann und A. Stock<sup>4)</sup> u. a. gezeigt, daß die violetten Lösungen von Jod in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff usw. ein anderes Molekulargewicht haben, als die braunen in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester. Ob die Farbe des Jods in den verschiedenen Solvenzien allein mit der Molekulargröße zusammenhängt, ob nicht eventuell auch ein Einfluß „lockerer Verbindungen“ vorhanden ist, scheint bisher nicht sicher festgestellt zu sein.

Obleich bekannt ist, daß Jod verschiedenen Solvenzien verschiedene Färbungen erteilt, fehlt ein Vergleich der Nuancen, die eine ununterbrochene Reihe homologer Verbindungen annimmt. Als einen Beitrag zu dieser Frage der Jodfärbungen teilen wir folgende Beobachtungen mit über die Farben des Jods in organischen Solvenzien, die verschiedenen homologen Reihen angehören:

Wir untersuchten das Verhalten zu den ungleich stark durch Halogen substituierten Kohlenwasserstoffen, und zwar in fortlaufenden Reihen (z. B.  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ). Wir verfahren stets so, daß wir eine Lösung von frisch sublimiertem Jod in Jodkalium, und zwar 1 ccm  $\frac{\text{m}}{100}$ -Jod mit je 2 ccm des Solvens ausschüttelten und alsdann zur Förderung der Klärung mit 5 ccm destilliertem Wasser versetzten. Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln wurden die Versuche in einer Kältemischung ausgeführt und das Reagensglas abgeschmolzen.

Es ergab sich völlig eindeutig der Einfluß der Substitution. Je weniger Halogen in der Verbindung vorhanden ist, desto röter bzw. bräunlicher ist der Farbton, während die zunehmende Zahl der Substituenten eine fortschreitende Vertiefung nach violett bedingt.

1) Vergl. L. Berczeller, Bio. Z. 84, 106 [1917].

2) Ph. Ch. 2, 606 [1888].

3) C. r. 110, 189 [1890].

4) Ph. Ch. 17, 107 [1895].

Tabelle:

1. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ hell kirschrot;	4. $\text{CH}_3\text{Br}$ grenadin (orange);
2. $\text{CHCl}_3$ rotviolett;	5. $\text{CH}_2\text{Br}_2$ kirschrot;
3. $\text{CCl}_4$ violett;	6. $\text{CHBr}_3$ rotviolett;
7. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ braunrot;	
8. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ kirschrot;	11. $\text{CHCl} : \text{CHCl}$ rotviolett;
9. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ violettrot;	12. $\text{CHCl} : \text{CCl}_2$ violett;
10. $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ rotviolett;	13. $\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2$ violett;
14. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ braun;	
15. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ kirschrot;	
16. $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ violett.	

Dieses Verhalten läßt sich nun in Parallele setzen zu den Jodfärbungen, welche den echten diastatischen Abbauprodukten der Stärke sowie den Stärke-Formalin-Lösungen zukommen. Wenn man beispielsweise die verschiedenen Stärke-Formaldehyd-Komplexe als Lösungsmittel auffassen will, so kann man folgendes annehmen: Die Stärke selbst entspricht gewissermaßen einem perhalogenierten Kohlenwasserstoff, z. B. Tetrachlorkohlenstoff; mit wachsender Auflösung von Ätherbindungen, welche wir den Halogenen vergleichen wollen, tritt der rötende Einfluß zutage, den die verringerte Substitution ersichtlich äußerst, insofern als der Übergang von  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} > \text{O} \end{array}$  in  $\begin{array}{c} \text{R}-\text{OH} \\ | \\ \text{R}-\text{OH} \end{array}$  der zunehmenden Zahl der Wasserstoffatome in dem Halogen-Kohlenwasserstoff entspricht. Beim echten diastatischen Abbau handelt es sich etwa um den Übergang der Gruppe  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \end{array}$  in  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$ , bei den zunehmenden Anlagerungen von Molekülen  $\text{CH}_2\text{O}$  (Formaldehyd), der in der Hydratform reagieren kann, etwa um die Entstehung von Gebilden  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$  aus den erwähnten Äthylendioxyd-Gruppen. Natürlich sind auch andere Formulierungen denkbar.

Im übrigen ist die Reaktion zwischen Stärke und Formaldehyd nicht nur nach rein chemischen, sondern zugleich nach kolloidchemischen Gesichtspunkten zu beurteilen. Nach den Darlegungen von W. Harrison kann die blaue Jodstärke auch als eine kolloidale Jodlösung aufgefaßt werden, bei der die Stärke die Rolle des Schutzkolloids spielt<sup>1)</sup>. Der Augenschein lehrt nun, daß eine Lösung von Stärke in Formalin meist durchsichtiger und klarer ist als eine rein wäßrige von gleicher Konzentration. Da jedoch die durch Alkohol

<sup>1)</sup> W. Harrison, Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide, 9, 5 [1911].

aus solchen durchsichtigen Formaldehydlösungen regenerierte Stärke sich in Wasser mit dem gleichen Grade der Trübheit wie die ursprüngliche Stärke löst, so beweist dies, daß der Formaldehyd auch eine reversible physikalische Zustandsänderung<sup>1)</sup> bewirkt, und unsere weiter mitgeteilten Versuche über das Verhalten der Formalin-Stärke-Lösung zu Elektrolyten tun dar, daß es sich offenbar bei der Behandlung von Stärke mit Formaldehyd um eine Steigerung des Dispersionsgrades handelt, bei der gröbere Kolloidpartikelchen in eine der wahren Lösung sich nähernde Form übergehen. Verändert man diesen Zustand durch einfachen Zusatz von Neutralsalzen, die aggregierend wirken, so wächst die Teilchengröße, die Lösung nimmt wieder einen mehr kolloidalen Charakter an, und Jod färbt wieder blau<sup>2)</sup>. Mit diesem Verhalten steht der Wechsel der Jodfärbung auch insofern im Einklange, als ja die Fähigkeit zur Blaufärbung keineswegs allen Stärkeformen, sondern nur solchen mit bestimmter Dispersion zukommt (nach C. J. Lintner<sup>3)</sup>). Gestützt wird diese Anschauung auch durch Befunde über den Einfluß von Schutzkolloiden (Gummi arabicum, Pektin). Sie wirken der Koagulation durch die Elektrolyte entgegen, verzögern also bei Formalin-Stärke-Gemischen den Eintritt der reinen Blaufärbung, den der Zusatz von Jodlösung und Neutralsalzen sonst herbeiführt.

#### Versuche.

##### I. Quantitative Wiedergewinnung von Stärke aus der Formalin-Stärke-Verbindung.

Eine größere Menge löslicher Stärke wurde mit Wasser in eine rund 3-prozentige Lösung gebracht und in drei Teile a, b, c, geteilt.

<sup>1)</sup> Verwiesen sei auf die ähnlichen Verhältnisse, die A. Heiduschka und H. Zirkel (Ar. 254, 456 [1916]) bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Bienen beobachteten; sie stellten bedeutende Erhöhung der Löslichkeit und Veränderungen anderer Konstanten fest, obgleich die Zucker mit dem Formalin auch nur zu ganz lockeren, quantitativ in die Bestandteile zerfallenden Verbindungen zusammentreten. Es dürfte sich um eine feste Lösung der Komponenten handeln, und zwar wächst die Aufnahmefähigkeit für  $\text{CH}_2\text{O}$  mit der Zähflüssigkeit der Zucker. Man kann daher für die viskose Stärke ein entsprechendes Verhalten voraussehen.

<sup>2)</sup> Die Tatsache, daß ein einfacher Elektrolyten-Zusatz zu den mit Formaldehyd bis zum Ausbleiben der Jodbläuung behandelten Stärkelösungen die reine Jodstärke wieder erzeugt, ist natürlich ein weiterer Beweis gegen »Diastaseeigenschaften« des Formalins.

<sup>3)</sup> Vergl. C. J. Lintners wichtige Feststellung (Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 32, 633 [1909]), daß nur bestimmte Hydrossole, aber nicht alle Hydrogele der Stärke die blaue Jodreaktion geben.

Lösung a wurde mit dem viertel Volumen Wasser, Lösung b und c mit dem viertel Volumen frisch über kohlensaurem Calcium destillierten 33.5-prozentigen Formaldehyds versetzt. Lösung b und c blieben 16 Stdn. bei 37° im Brutschrank stehen; dabei erlangten sie die Fähigkeit, mit Jod die bekannte Skala der Färbungen zu durchlaufen und blieben zum Schluß auf Jodzusatz rein braungelb, so daß scheinbar ein weitgehender Abbau über die Dextrinstufe hinaus erfolgt sein mußte. Um eine etwaige Hydrolyse weiter zu vervollständigen, wurde Lösung c nach der Aufbewahrung im Brutschrank dann noch 12 Stdn. lang am Energie-Rückflußkühler gekocht. In sämtlichen Lösungen wurde darauf die Stärke in bekannter Weise durch Ausfällung mit Alkohol abgeschieden und zwar mit der zehnfachen Menge. In allen Fällen wurden 10.0 ccm der betreffenden Flüssigkeit in 100 ccm 98-prozentigem Alkohol unter kräftigem Rühren eingetropt. Nach 24-stündigem Stehen wurde der Stärkeniederschlag auf einem bei 103° zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter abfiltriert, gründlich mit 98-prozentigem und zum Schluß mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bei den formaldehydhaltigen Lösungen so lange, bis im Filtrat die Reaktion mit fuchsinschweflicher Säure ausblieb. Nach Trocknung bei 103° wurde gewogen. Gefunden wurden:

in a: 0.2522 g, in b: 0.2513 g, in c: 0.2525 g Stärke.

In einer anderen Versuchsreihe wurde eine etwas dünnere Stärkelösung verwendet und die Menge des zugesetzten Formaldehyds bezw. Wassers auf das gleiche Volumen bemessen. Die Lösungen wurden alsdann 24 Stdn. lang im Brutschrank bei 37° digeriert. Die Ausfällung der Stärke durch Alkohol nahmen wir in diesem Falle unter Zusatz eines Neutralsalzes, und zwar von Ammoniumnitrat, vor; man kommt alsdann mit geringeren Mengen Alkohol aus und verfährt folgendermaßen:

Zu 125 ccm Alkohol gibt man die Lösung von  $\frac{1}{2}$  g Ammoniumnitrat in einigen ccm 50-proz. Alkohols und läßt nunmehr 25.0 ccm der betreffenden Stärkelösung langsam und unter Umrühren eintropfen. Die Wägungen ergaben nach der vorbeschriebenen Behandlung für die rein wäßrige Lösung d: 0.3929 g und für die formaldehydische Lösung e: 0.3942 g Stärke.

Die aus der Formaldehyd-Verbindung wiedergewonnene<sup>1)</sup> Stärke ist frei von jeder Spur Ammoniumnitrat; sie löst sich in Wasser mit dem typischen opaken Schein des Ausgangsmaterials und färbt sich mit dem ersten zugesetzten Tropfen Jod-Jodkali-Lösung sofort tief blau.

<sup>1)</sup> Die Wiederausfällung der Stärke und die im Folgenden beschriebene Regeneration durch Neutralsalze gelingt auch mit Formalin-Stärke-Lösungen, die mehr als 700 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt waren!

Beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure (0.1 g mit 10 ccm 10-proz. Säure) erwies sich die regenerierte Stärke als frei von gebundenem, eingeschlossenem oder polymerisiertem Formaldehyd. Demnach sind die zur Wägung gebrachten Substanzmengen als reine Stärke zu betrachten, und ihr Gewicht stimmt vollständig mit dem von Stärke überein, die aus formaldehydfreien Lösungen wieder ausgefällt ist. Ein irgendwie in Betracht kommender Abbau durch den Formaldehyd zu weiteren Abbaustufen (Maltose, Isomaltose, Zucker) ist also schon dem Gewicht nach ausgeschlossen. Daß jedoch mit der Stärke überhaupt keine wahrnehmbare Veränderung vorgegangen ist, zeigt die Kontrolle der Reduktionskraft und des optischen Drehungsvermögens. Letztere erwiesen sich als völlig gleich sowohl bei der aus Wasser als auch aus Formalinlösung ausgefällten Stärke. Ganz entsprechend zeigten auch die Lösungen der Stärke in Wasser und Formaldehyd sowohl nach der Bebrütung bei 37° als auch nach dem Kochen am Rückflußkühler vollkommene Übereinstimmung im polarimetrischen Effekt. Es drehte Lösung a nach 24 Stunden im 1 ccm-Rohr im Polarisationsapparat nach rechts entsprechend 4.60 % Traubenzucker, ebenso Lösung b und Lösung c. Auch nach dreiwöchentlicher Aufbewahrung bei Zimmertemperatur zeigten alle drei Lösungen (a war durch Kochen sterilisiert) keinerlei Veränderung.

Zum Vergleich des Reduktionsvermögens der wieder ausgefällten Stärkeproben benutzten wir den Kunstgriff, eine gemessene Menge Traubenzuckerlösung zu der Auflösung der Stärke hinzuzusetzen. Dieses Vorgehen empfahl sich deshalb, weil die als Ausgangsmaterial benutzte Stärke nur eine schwache Eigenreduktion besaß, die hier so gering war, daß sie für sich schwer zu ermitteln war. Wir verfahren folgendermaßen:

Es wurde eine Lösung von reinem Traubenzucker hergestellt. Zu 10 ccm dieser Lösung wurden einmal ( $\alpha$ ) 0.20 g Stärke, aus wäßriger Lösung regeneriert, gesetzt, ferner ( $\beta$ ) zu 10 ccm 0.20 g der aus Formalinlösung wiedergewonnenen Stärke.

Zur Reduktion von 40.0 ccm Pavyscher Lösung wurden verbraucht von Lösung  $\alpha$ : 4.70 ccm, von Lösung  $\beta$ : 4.80 ccm; von der Zuckerlösung allein wurden 4.85 ccm verbraucht.

Nach keiner Methode konnte also eine Veränderung der Stärke durch Formaldehyd nachgewiesen werden.

## II. Physikalisch-chemische Einflüsse auf die Rückverwandlung von Formalin-Stärke in Stärke.

Schon Syniewski hat beobachtet, daß die Zugabe von hinreichend Wasser zu einer mit Jod sich nicht mehr bläuenden Auf-

lösung von Stärke in Formaldehyd genügt, um eine Lockerung der Stärke-Formaldehyd-Verbindung einzuleiten, die so weit fortschreitet, daß alsbald die Farbenskala der oben erwähnten Jodfärbungen in umgekehrter Folge durchlaufen wird. Offenbar geschieht die Verdrängung des Formaldehyds allmählich über Zwischenstufen, deren Färbungsvermögen durch Jod in der zuvor angegebenen Weise gedeutet werden kann. Dieses Verhalten konnte der eine von uns früher durchaus bestätigen, und da diese Versuche schon an sich die ganze Unhaltbarkeit der irrtümlich angegebenen diastatischen Wirkung des Formaldehyds illustrieren<sup>1)</sup>, so wurden sie öfter ausgeführt. Dabei zeigte sich ein ungleicher Ausfall hinsichtlich der Schnelligkeit, mit der das Endstadium der tiefen Blaufärbung mit Jod eintritt, auch unter scheinbar gleichen Bedingungen. Der Grund wurde schließlich darin erkannt, daß es einen Unterschied macht, ob man destilliertes oder Leitungswasser verwendet. Mit letzterem tritt nämlich, wie auch aus nachstehender Tabelle hervorgeht, die Fähigkeit zur Bläuung mit Jod weit schneller auf. Das war die Veranlassung, den Einfluß von Elektrolyten auf den Verlauf der Reaktion etwas näher zu studieren.

Zu den Versuchen diente eine Formalin-Stärke-Lösung, welche durch 20-stündige Digestion von 25 g Stärke mit 1 l einer 6.7-proz. Formaldehyd-Lösung bei 37° erhalten war und die Fähigkeit zur Jodreaktion verloren hatte. 2 ccm dieser Formalin-Stärke-Lösung wurden jeweils mit 18 ccm der betreffenden Lösung eines Elektrolyten versetzt, bezw. mit 18 ccm Wasser. Zu allen Versuchen wurden gleichmäßig 5 Tropfen  $\frac{1}{50}$ -Jod-jodkalium-Lösung gesetzt. Alle Versuche wurden bei 0° ausgeführt. Während unter diesen Bedingungen die tiefblaue Endfärbung mit Dinatriumphosphatlösung bereits nach 5 Minuten auftritt, war der gleiche Zustand mit destilliertem Wasser erst nach 600 Minuten erreicht, also 120-mal langsamer. Zwischen diesen beiden Extremen bewegten sich die Einflüsse der andern geprüften Salze. Bemerkenswert ist, daß das Berliner Leitungswasser kräftiger wirkt, als eine  $\frac{1}{10}$  Kaliumsulfatlösung. Anfangs beeinflusste es den Verlauf der Reaktion schwächer, bei 30 Minuten war jedoch die Wirkung des  $K_2SO_4$  bereits überholt. Die Ursache der Erscheinung ist darin zu suchen, daß ein Teil des freien Jods mit dem Calciumbicarbonat des Leitungswassers und dann mit dem Formaldehyd unter Bildung von Elektrolyten reagiert. Damit im Einklange steht auch die Entfärbung, welche nach Erreichung der blauen Stufe alsbald einsetzte.

<sup>1)</sup> Kocht man die Formalin-Stärke-Lösung mit der Lösung eines Neutralsalzes, z. B. NaCl, oder auch mit hinreichend destilliertem Wasser kurz auf und kühlt dann ab, so tritt die Bläuung mit Jod sofort ein. Daß diese Zusätze eine andere Wirkung als eine Formaldehyd abspaltende bezw. Stärke aggregierende ausüben, ist natürlich von der Hand zu weisen.

Elektrolytlösung:	Nach 2 Min.	Nach 5 Min.	Nach 8 Min.	Nach 15 Min.	Nach 30 Min.	Nach 60 Min.	Nach 90 Min.	Nach 120 Min.	Nach 300 Min.	Nach 600 Min.
CaSO <sub>4</sub> , gesättigte Lösung (1 : 400)	hellrot, sehr schwach violettstichig	↑	deutlich violettstichig		↑	rotviolett	violett	↑	blau	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> m/10	hellrotviolett	violett ↑	↑	violett	↑	blauviolett	↑	blau		
KHSO <sub>4</sub> m/10	rotviolett	blauviolett	fast rein blau	blau						
Dinatriumphosphat m <sup>2</sup> / <sub>30</sub>	blauviolett	blau								
H <sub>2</sub> O (destill.)	braunstichig	unverändert	↑	kaum merklich violettstichig	↑	schwach rotviolett	rotviolett	↑	blauviolett	blau
Leitungswasser	hellrot, schwach violettstichig	rotviolett	↑	violett	blauviolett	tieflblauviolett	rein blau	beginnende Entfärbung	blau →	farblos

Den Einfluß der Konzentration, den ein Neutralsalz auf den Verlauf der Reaktion ausübt, zeigt folgende kleine Tabelle:

Einfluß der Konzentration:

Formaldehyd-Stärke-Lösung	MgSO <sub>4</sub> + 7 aq.	Gesamt-Volumen mit H <sub>2</sub> O her- gestellt zu	Blaufärbung nach
Je 5 Tropfen { 5 ccm . . .	2,5 g	25 ccm	20 Min.
" <sub>50</sub> -J { 5 » . . .	0,25 »	25 »	70 »

Verwendet wurde dieselbe Stärkelösung und krystallisiertes Magnesiumsulfat in der angegebenen Menge. Erklärlicherweise wirkt die höhere Salzkonzentration reaktionsbeschleunigend.

In Übereinstimmung mit diesem Verhalten steht auch die schnelle Wirkung, welche Mineralsäuren auf die Aufhebung der Verbindung zwischen Formaldehyd und Stärke ausüben. Sie tritt auch bei 0° nach wenigen Augenblicken ein, z. B. wenn man 1 ccm einer 10-proz. Salzsäure zu 2 ccm obiger Formalin-Stärke-Lösung setzt. Von irgend einer Spaltung jodbindender Dextrine kann unter diesen Bedingungen natürlich nicht die Rede sein. Die schnellere Wirkung der freien Säure gegenüber Neutralsalzen erklärt sich wohl aus dem stärker aggregierenden Einfluß leicht beweglicher Ionen auf Kolloide.

Die Versuche mit Neutralsalzen, die bei 0° und mit säurefreiem Formaldehyd ausgeführt wurden, tun, wenn es überhaupt noch eines Beweises bedurft hätte, von neuem dar, daß die durch Zusatz von Formalin zu Stärkelösung bewirkte Aufhebung der bekannten Jod-Stärkereaktion nichts mit einer diastatischen Spaltung des Kohlenhydrats zu tun hat.

Waren die in der Einleitung entwickelten Anschauungen über die Rolle der Elektrolyte richtig, so mußte ein Zusatz von Schutzkolloiden die Wirkung der Salze zurückdrängen. Zwei geeignete Schutzkolloide liegen im Gummi arabicum und im Pektin vor, da beide kein in Betracht kommendes Jod-Bindungsvermögen besitzen. Gummi arabicum kam in Qualität der Kahlbaumschen Ware I zur Verwendung, das Pektin war dargestellt nach den Angaben von E. Bourquelot und H. Herissey<sup>1)</sup>.

Beide Kolloide haben die erwartete Wirkung, die folgende Übersicht ohne weiteres zeigt:

1. 2 ccm obiger Formalin-Stärke-Lösung, 5 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung, 1 ccm  $\frac{m}{10}$ -Kaliumbisulfat-Lösung, 3 Tropfen  $\frac{n}{50}$  Jod-Lösung. Nach 30 Minuten keine Veränderung.

<sup>1)</sup> C. 1898, II. 20.

2. 2 ccm der Formalin-Stärke-Lösung, 5 ccm destilliertes Wasser, 1 ccm  $m/_{10}$ -Kaliumbisulfat-Lösung, 3 Tropfen  $\%_{50}$ -Jod-Lösung. Nach 8 Minuten tiefe Blaufärbung.

3. 2 ccm der Formalin-Stärke-Lösung, 5 ccm 3-proz. Pektin-Lösung, 1 ccm  $m/_{10}$ -Kaliumbisulfat-Lösung, 5 Tropfen  $\%_{50}$ -Jod. Nach 8 Minuten ist kaum eine Veränderung zu konstatieren, höchstens der Eintritt eines ganz schwach rosafarbenen Scheins.

4. 2 ccm Formalin-Stärke-Lösung, 5 ccm destilliertes Wasser, 1 ccm  $m/_{10}$ -Kaliumbisulfat-Lösung, 5 Tropfen  $\%_{50}$ -Jod-Lösung. Wie bei 2 nach 8 Minuten Eintritt der tiefblauen Färbung.

Zu diesen Versuchen wird noch bemerkt, daß die Zugabe von 1 Tropfen einer reinen wäßrigen Stärke-Lösung zu der mit Jod versetzten Lösung der Schutzkolloide sofortige Blaufärbung ergibt; Gegenwart von  $m/_{10}$ -Kaliumbisulfat ist dabei ohne Einfluß.

#### Zusammenfassung.

1. Durch Zugabe von Alkohol zu einer Formalin-Stärke-Lösung, welche 24 Stdn. im Brutschrank oder überdies noch 12 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht ist und sich mit Jod nicht mehr bläut, wird quantitativ die angewandte Stärke wiedererhalten. Dieselbe ist völlig unverändert hinsichtlich ihrer Reduktionskraft, ihres optischen Drehungsvermögens sowie in ihrem Verhalten zu Jod.

2. Einfach ein Zusatz von Elektrolyten zu Formalin-Stärke-Lösungen, die mit Jod nicht mehr reagieren, bewirkt je nach der Konzentration bezw. der Beweglichkeit der aggregierenden Ionen schnelle Wiederkehr der Fähigkeit zur blauen Jod-Stärke-Reaktion, selbst bei 0°.

3. Schutzkolloide wirken dieser umwandelnden Fähigkeit der Elektrolyten entgegen.

4. Es wurde ein Vergleich der Färbungen vorgenommen, die Jod in einer Kohlenwasserstoffreihe hervorbringt, bei der die Zahl der Wasserstoffatome fortschreitend mit Halogen besetzt ist. Es ergab sich mit vollständiger Übereinstimmung in verschiedenen Reihen, daß mit zunehmender Substitution sich die Farbe von braun über rot nach violett ändert. Dieses Verhalten wird in Beziehung zu den Färbungen gesetzt, die Jod der Stärke und ihren Derivaten erteilt.