

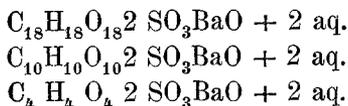
Über Ätherschwefelsäuren einiger Kohlenhydrate.

Von Max Hönig und Stanislaus Schubert.

(Aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. Habermann an der technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1885.)

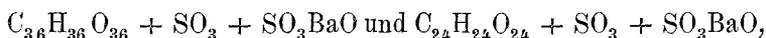
Die Bildung celluloseschwefelsaurer Salze beobachtete zuerst Braconnot (Ann. Chim. 12, 185), als er die Veränderungen studierte, welche die Holzfaser bei der Einwirkung von Schwefelsäure erleidet. Er nannte die freie Säure, deren Zusammensetzung er aber nicht bestimmt hatte, *acide-végéto-sulfurique*. Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung stellte 1843 Blondeau de Carolles (Journ. f. pract. Chem. 32, 427) dar durch Zusammenreiben von Baumwolle mit concentrirter Schwefelsäure. Er fand, je nach der Einwirkungsdauer der Säure, drei verschiedene Baryumverbindungen, und zwar:



Das erste Salz bildet sich nach kurzer, etwa einhalbstündiger, das zweite nach zwölfstündiger, das dritte nach vierundzwanzigstündiger Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose etc. Marchand (Journal pr. Chem. 35, 200) erhielt ein Kalksalz von der Zusammensetzung $C_{33}H_{28}O_8 \cdot 2SO_3CaO$, indem er Vitriol vier Wochen lang auf schwedisches Papier einwirken liess und die mit Wasser verdünnte Lösung mit Kalk neutralisirte.

Die beim Einwirken von concentrirter Schwefelsäure auf Stärke entstehende gepaarte Säure ist gleich der Celluloseschwefelsäure hauptsächlich in Verbindungen mit Basen bekannt. Nach Gérhardt (Traité, 2, 548) sollen beide Arten von Ver-

bindungen identisch sein. Über die Darstellung und Zusammensetzung der stärkeschwefelsauren Salze berichtet 1844 (Journ. pr. Chem. 33, 439) der schon erwähnte Blondeau de Carolles und ein Jahr später Fehling. Der Erstgenannte citirt nur zwei Verbindungen der Stärke mit Schwefelsäure:



während Fehling neun derselben, jedoch von ungleicher Zusammensetzung unterscheidet. Diese Verbindungen enthalten, je nach der Menge der angewandten Säure und der Dauer ihrer Einwirkung, 12—44 Atome Kohlenstoff und 11—38 Atome Wasserstoff und Sauerstoff. Die hiebei gefundenen Kohlenstoffmengen sind bei mehr als zwanzig untersuchten Salzen ohne Ausnahme durch vier theilbar. Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch Kalinowsky (Journ. pr. Ch. 35, 201), der hiebei namentlich eines stärkeschwefelsauren Salzes Erwähnung thut, das die Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_{31}$, $2 SO_3CaO$ besitzen soll. Hieher gehören streng genommen auch die schönen Untersuchungen von Peter Claësson über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf die Kohlenhydrate.¹ Wie aus Vorstehendem zu ersehen, hat speciell über Stärke Fehling bisher am eingehendsten die Resultate der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure studiert und dabei insbesondere den Einfluss der Säuremenge und die Dauer, während welcher sie zur Einwirkung gebracht wurde, berücksichtigt. Im Hinblick auf die erweiterten Kenntnisse, welche uns die seither gepflogenen Untersuchungen über die Natur der Stärke und Cellulose erschlossen haben, schien es uns nicht überflüssig, die obgenannte Reaction einem neuerlichen Studium unter Berücksichtigung aller hiebei einflussübenden Versuchsbedingungen zu unterziehen, und im Nachstehenden soll über die Ergebnisse desselben berichtet werden.

Ausser jenen Momenten, welche, wie mitgetheilt, schon Fehling berücksichtigte, haben wir noch insbesondere den Einfluss der Temperatur in Betracht gezogen und, worauf jetzt gleich verwiesen werden soll, gefunden, dass dieser Factor auf die Natur der entstehenden Producte den weitgehendsten Ein-

¹ J. pr. Ch. n. F. 20, 1.

fluss übt. Gewisse Variationen in den Versuchsbedingungen, die, wie später gezeigt werden wird, eine ähnliche Wirkung wie die Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur hervorbringen, sind in letzter Linie gleichfalls auf die Verschiedenheiten der Temperatur, die damit in Verbindung stehen, zurückzuführen, so zwar, dass eine ganze Reihe von Veränderungen, die bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose und Stärke hervorgerufen werden, fast ausschliesslich von der Temperatur, bei welcher die Reaction ausgeführt wird, abhängig erscheinen.

Um über die Natur der entstandenen Producte einen näheren Einblick zu gewinnen, haben wir in allen Fällen nicht nur die Ergebnisse der Analyse zu Rathe gezogen, sondern stets auch das Verhalten derselben in wässriger Lösung gegenüber dem polarisirten Lichte festgestellt und zumeist auch noch qualitativ die Reaction mittelst Jod und der Fehling'schen Flüssigkeit berücksichtigt. Gerade die Bestimmung des Rotationsvermögens hat uns die wesentlichsten Dienste geleistet und uns in den Stand gesetzt, über den Verlauf der Reaction ein klareres Bild als bisher zu gewinnen.

Im allgemeinen wurden sowohl bei der Cellulose als auch bei der Stärke die Versuche in folgender Weise ausgeführt: Eine abgewogene Menge eines der genannten Kohlenhydrate wurde in ein bestimmtes Volum concentrirter Schwefelsäure partienweise eingetragen und in einer geräumigen Reibschale allmählig verrieben. Hiebei wurde von Zeit zu Zeit die Temperatur des Gemisches abgelesen. Je vorsichtiger man mit dem Zusatze von Stärke oder Cellulose zu Werke geht, desto constanter bleibt die Temperatur und desto gleichmässiger geht die Verflüssigung der Kohlenhydrate vor sich. Nach beendeter Reaction wurde die verriebene Masse eine bestimmte Zeit hindurch bei derjenigen Temperatur sich selbst überlassen, die während des Zusammenreibens beobachtet wurde. Hierauf wurde die in der Regel homogen gewordene Masse vorsichtig in die fünf- bis sechsfache Menge kalten Wassers eingetragen und die erhaltene Lösung sofort mit festem kohlensaurem Baryt in der Kälte abgesättigt. Die neutralisirte Flüssigkeit geht fast ausnahmslos trübe durch das Filter. Wir halfen uns durch einen kleinen Zusatz von

Alkohol, der einen Theil des gebildeten Barytsalzes zur Fällung bringt; nach kurzem Stehen setzte sich die Lösung fast stets vollkommen klar ab. Aus dem Filtrate wurden die Barytsalze durch einen Überschuss absoluten Alkohols herausgefällt. Die zumeist voluminösen Niederschläge konnten desto leichter erzielt werden, je concentrirter die Lösungen waren. Bei verdünnten Lösungen musste oft die 10—20fache Menge des Fällungsmittels zur Anwendung gelangen. Um uns zu überzeugen, ob die erhaltenen Producte nicht etwa Gemenge verschiedener Barytsalze repräsentiren, haben wir in allen Fällen mehrere Fractionen dargestellt. In der Regel erwies sich bereits die zweite oder dritte Fraction als vollkommen homogen. Von den so erhaltenen Producten, welche bereits Blondeau de Carolles und Fehling hinlänglich genau als Barytsalze von Schwefelsäureäthern der Cellulose und Stärke charakterisirt haben, wurden, wie bereits erwähnt, eine oder mehrere Baryumbestimmungen ausgeführt und die Grösse des Rotationsvermögens ermittelt. Letztere musste, da die vollständig getrocknete Substanz zumeist ihre Löslichkeit im Wasser verloren hatte, derart festgestellt werden, dass eine ungefähr abgewogene Menge des lufttrockenen Körpers zu einem beliebigen Volumen gelöst, polarisirt und in einem aliquoten Theil der Lösung der Substanzgehalt bestimmt wurde. Die letzte Bestimmung wurde nicht direct durch Eindampfen und Trocknen der sehr hygroskopischen Substanz vorgenommen, sondern indirect mit Zuhilfenahme des früher gefundenen Baryumgehaltes ausgeführt.

Cellulose.

Wie Blondeau de Carolles und Béchamp bereits anführen, löst sich Cellulose (Baumwolle) beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure leicht auf und liefert eine mehr oder weniger dünnflüssige, dunkelgefärbte Masse, die sich im Wasser bis auf verschwindend kleine Reste von intact gebliebener Cellulose auflöst. Wir können diese Beobachtungen vollinhaltlich bestätigen und werden später noch Gelegenheit nehmen, den Einfluss der verschiedenen Versuchsbedingungen, insbesondere der Temperatur und Säuremenge, auf den Verlauf des Verflüssigungsprocesses näher zu charakterisiren.

Blondeau de Carolles war es ferner, der zuerst darauf hinwies, dass die entstandenen Verbindungen analog den weinschwefelsauren zusammengesetzt seien, dass sie auf je 2 Atome Schwefel 1 Atom Baryum enthalten. Um die Richtigkeit dieser Behauptung festzustellen, haben wir zunächst in einigen Fällen das Verhältniss zwischen dem Baryum und Schwefelgehalt der zu untersuchenden Substanzen bestimmt.

Versuch I. 0·3273 Grm. eines bei 100° C. im Vacuum getrockneten Barytsalzes gaben 0·2831 Grm. Baryumsulfat = 11·87% Schwefel.

0·4182 Grm. desselben Salzes, gleichfalls im Vacuum bei 100° C. getrocknet, gaben 0·1786 Grm. Baryumsulfat = 25·10% Baryum.

Versuch II. 0·9308 Grm. eines anderen Barytsalzes lieferten 0·7720 Grm. Baryumsulfat = 11·38% Schwefel.

0·2346 Grm. desselben Salzes gaben 0·0984 Grm. Baryumsulfat = 24·66% Baryum.

Versuch III. 0·5190 Grm. des Barytsalzes einer dritten Darstellung gaben 0·4420 Grm. Baryumsulfat = 11·69% Schwefel.

0·3456 Grm. desselben Barytsalzes gaben 0·1463 Grm. Baryumsulfat = 24·89% Baryum.

Rechnet man aus dem gefundenen Barytgehalt dieser drei Versuche nach dem früher angegebenen Verhältniss (2 Atome Schwefel : 1 Atom Baryum) die Menge des Schwefels, so ergibt sich:

	Berechnet:	Gefunden:
Versuch I.	11·72% Schwefel	11·87% Schwefel
Versuch II.	11·52 „	11·38 „
Versuch III.	11·62 „	11·69 „

Zum weiteren Beweise dafür, dass man es im vorliegenden Falle mit wohlcharakterisirten Verbindungen zu thun hat, wurden von einer und derselben freien Säure, Salze mit verschiedenen Basen und zwar einmal ein Baryum-, das anderemal ein Calciumsalz dargestellt und analysirt:

0·1317 Grm. des vollkommen trockenen Barytsalzes gaben 0·0562 Grm. Baryumsulfat = 25·05% Baryum.

0.3117 Grm. des getrockneten Kalksalzes gaben 0.0943 Grm.

Calciumsulfat, entsprechend 8.89% Calcium.

Das dem vorstehenden Barytgehalt entsprechende Calciumsalz würde nach der Berechnung 8.89% Calcium verlangen.

Die Wahl des Rohmaterials bleibt, bei sonst gleichen Bedingungen, ohne Einfluss auf die Natur und Zusammensetzung der celluloseschwefelsauren Salze. Der leichteren Verarbeitung wegen wählten wir bei allen nachfolgenden Versuchen trockene, vorher gereinigte und entfettete Baumwolle.

Bei den soeben angeführten Versuchen, welche nur den Zweck hatten eine neuerliche Bestätigung dessen zu geben, was frühere Forscher über diesen Gegenstand gefunden hatten, wurden die Dauer der Einwirkung, die Temperatur und das Mengenverhältniss der Schwefelsäure zur Cellulose nicht berücksichtigt. Wir wollen nun dazu übergehen nachzuweisen, welchen Einfluss die einzelnen der genannten Factoren auf die Beschaffenheit der gebildeten Producte nehmen.

A. Einfluss der Temperatur: Um diesen festzustellen, wurde die Einwirkung der Schwefelsäure auf Cellulose bei verschiedenen Temperaturen studiert. In allen diesen Fällen war die Dauer der Einwirkung dieselbe, nämlich eine halbe Stunde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde mit Wasser verdünnt und in der oben angegebenen Weise behufs Darstellung der Barytsalze verfahren. Von letzteren wurden mehrere Fractionen bereitet und stets der Barytgehalt und das Rotationsvermögen derselben ermittelt. Die nachfolgenden Daten beziehen sich jedoch nur auf diejenigen Fractionen, die sich als vollkommen homogen erwiesen haben.

Versuch I. Mit 40 cm³ concentrirter Schwefelsäure, die vorher auf -5° C. gekühlt worden, wurden 10 Grm. Cellulose in einer Reibschale, die gleichfalls in Eis gekühlt wurde, portionweise zusammengerieben. Die Reaction verlief sehr träge und die Cellulose verwandelte sich nur allmähig in eine farblose, äusserst zähflüssige Masse; dabei war die Temperaturerhöhung eine sehr geringe, sie stieg nicht über +7° C. Nach halbstündigem Stehen wurde die Masse in Eiswasser eingetragen, worin sie sich fast vollständig löste, und wobei die Temperatur momentan auf +15° C. stieg.

0.5132 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.2185 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 25.03% Baryum.

Versuch II wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt und bei demselben dieselben Beobachtungen gemacht.

0.2097 Grm. Substanz gaben 0.0905 Grm. Baryumsulfat = 25.37% Baryum.

Die Barytsalze beider Darstellungen drehen die Polarisationsebene schwach nach links. Bei Versuch II wurde gefunden für

$$L = 200, c = 3.4607, a^1 = -0.715, \\ (\alpha)_j = -3.56^\circ.$$

Versuch III. Hier wurden 10 Grm. Cellulose mit 50 cm.³ Schwefelsäure bei +10° C. zusammengerieben.

0.3250 Grm. Substanz gaben 0.1473 Grm. Baryumsulfat = 26.65% Baryum.

$$\text{Für } L = 200, c = 4.4266, a = -0.415, \text{ ist} \\ (\alpha)_j = -1.62^\circ.$$

Versuch IV. 20 Grm. Cellulose mit 40 cm.³ Schwefelsäure bei +2° C. zusammengerieben. Die verflüssigte Masse kam zu gleichen Theilen in drei mit Thermometern versehene Kölbchen, wovon das eine bei einer Temperatur von 20, das zweite bei 30° und das dritte bei 40° C., je eine halbe Stunde erhalten wurde. Der Inhalt des ersten Kölbchens war nach Ablauf dieser Frist lichthellgelb, der des zweiten gelbbraun, der des dritten schwarzgrün.

Bei 20° C.: 0.2536 Grm. Substanz gaben 0.1154 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 26.75% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 2.3830, a = +2.585, \text{ ist} \\ (\alpha)_j = +37.05^\circ.$$

¹ a = abgelesene Scalentheile

$\alpha = a \cdot 0.3455$ für die Formel $(\alpha)_j = \frac{10^4 \cdot \alpha}{L \cdot c}$

Bei 30° C.: 0·1512 Grm. Substanz gaben 9·0692 Grm. Baryumsulfat = 26·91% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 2·1140, a = + 3·03, \text{ ist} \\ (\alpha)j = + 49·52^\circ.$$

Bei 40° C.: 0·2241 Grm. Substanz gaben 0·0964 Grm. Baryumsulfat = 25·29% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 2·4918, a = + 5·265 \text{ ist} \\ (\alpha)j = + 72·99^\circ.$$

Versuch V. 10 Grm. Cellulose mit 20 cm.³ concentrirter Schwefelsäure bei 25° C. zusammengerieben.

0·3075 Grm. Substanz gaben 0·1273 Grm. Baryumsulfat = 24·32% Baryum.

$$\text{Für } L = 200, c = 2·4363, a = + 6·22, \text{ ist} \\ (\alpha)j = + 44·1^\circ$$

Versuch VI. 10 Grm. Cellulose mit 20 cm.³ Schwefelsäure zusammengerieben bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reactionsmasse zeigte während der Verflüssigung im Maximum +33° C.

0·4845 Grm. Substanz gaben 0·2093 Grm. Baryumsulfat = 25·4% Baryum.

0·3460 Grm. Substanz gaben 0·1491 Grm. Baryumsulfat = 25·33% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 1·6502, a = + 2·74, \text{ ist} \\ (\alpha)j = + 57·36^\circ.$$

Versuch VII. 10 Grm. Cellulose mit 20 cm.³ Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben. Die Reactionsmasse zeigte im Maximum +30° C.

0·3499 Grm. Substanz gaben 0·1364 Grm. Baryumsulfat = 22·92% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 3·0578, a = + 4·98 \text{ ist} \\ (\alpha)j = + 56·26^\circ$$

Der Übersichtlichkeit halber stellen wir die Versuchsergebnisse nachstehend in einer kleinen Tabelle nach steigenden Temperaturen zusammen. In dieser erscheint unter der letzten Columnne das Rotationsvermögen der Barytverbindungen, auf die reine Cellulose reducirt, angeführt.

Nr.	Temperatur	Baryum- gehalt in %	Rotation (α) j =	Rotation (α) j , reducirt auf die Grundsubstanz $C_6H_{10}O_5$
1	+ 7°C.	25·03	—	—
2	+ 7°C.	25·37	— 3·65°	— 7· 9°
3	+10°C.	26·65	— 1·62°	— 3·83°
4	+20°C.	26·75	+37·05°	+ 87·67°
5	+25°C.	24·34	+44·10°	+ 92·29°
6	+30°C.	26·91	+59·52°	+117·15°
7	+30°C.	22·92	+56·26°	+113·52°
8	+33°C.	25·40	+57·36°	+127·02°
9	+40°C.	25·29	+72·99°	+161·60°

Wie aus diesen Daten zu ersehen ist, erstreckt sich der Einfluss der Temperatur keineswegs auf die Zusammensetzung der entstandenen Äthersäuren, respective ihrer Barytsalze, wohl aber geht aus denselben mit zweifelloser Sicherheit hervor, dass mit steigender Temperatur Äthersäuren von steigendem specifischen Drehungsvermögen entstehen. So ergibt sich, dass, wenn die Temperatur während der Einwirkung + 7° bis + 10° nicht übersteigt, Barytsalze resultiren, welche schwach nach links drehen, dass dagegen bei einer Temperatur von 20 und mehr Graden Salze erhalten werden, welche stark nach rechts rotiren und zwar umso mehr, je höher die Temperatur war, bei welcher sie erzeugt wurden. Aus dem directen Rotationsvermögen ist diese Eigenschaft der verschiedenen Barytgehalte wegen nicht deutlich zu ersehen, dagegen tritt dieser Umstand um so prägnanter bei den reducirtten Werten hervor. Wenn auch die Letzteren nicht die absoluten Zahlengrößen für das Rotationsvermögen der Grundsubstanz repräsentiren, so geben sie doch brauchbare relative Verhältnisszahlen. Die Veränderungen, welchen die Cellulose durch die Schwefelsäure bei steigenden Temperaturen unterworfen ist, lassen sich dennoch dahin erklären, dass die gebildeten Äthersäuren verschiedenen Modificationen der Cellulose entsprechen, welche durch eine Reihe von Körpern repräsentirt erscheinen, wie wir sie analog bei der Stärke in Form der löslichen Stärke und der verschiedenen Dextrine kennen. Sehr deutlich geht dies auch hervor aus den directen Rotationswerthen derjenigen Barytsalze, die untereinander denselben Baryumgehalt

aufweisen, die also isomer sind. Solche Salze sind z. B. die Salze Nr. 2, 8 und 9 mit den diesbezüglichen Rotationswerthen -3.65° , $+57.36^\circ$, $+72.99^\circ$, weiterhin die Salze 3, 4 und 6 mit den Rotationszahlen -1.62° , $+37.05^\circ$ und 59.52° . Die bei niedriger Temperatur erhaltenen Salze 2 und 3 könnte man demnach als Derrivate der löslichen Cellulose auffassen, die unter 8 und 9, so wie die unter 4 und 6 verzeichneten als solche von Cellulosedextrinen. Ähnliches erwähnt bereits Béchamp. Wir konnten jedoch selbst aus seinen Originalarbeiten nicht entnehmen, auf welche Thatsachen er seine Angaben stützt. Er sagt (Compt. rend. XLII, 1210): „Aus der Holzsubstanz leitet sich eine Reihe von Verbindungen ab, welche der aus dem Stärkemehl sich ableitenden Verbindungsreihe parallel ist.“ Besonders hebt er dann noch hervor, dass der löslichen Cellulose kein Drehungsvermögen zuzukommen scheint, dass sich dieselbe aber in Körper verwandeln lasse, welche optisch wirksam sind und die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts drehen.

B. Einfluss der Säuremenge: Dieser wurde durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, bei welchen die sonstigen Bedingungen, soweit dies überhaupt möglich war, gleich gehalten wurden.

Versuch I. Unter Eiskühlung wurden einmal auf je ein Gewichtstheil Cellulose vier Volumtheile Schwefelsäure, in einem zweiten Falle auf je einen Gewichtstheil Cellulose fünf Volumtheile der Säure zur Einwirkung gebracht. Die Einwirkungsdauer betrug eine halbe Stunde, die Temperatur im Maximum $+10^\circ$ C.

Im ersten Falle ergab die Analyse der Barytsalze:

0.2097 Grm. Substanz lieferten 0.0905 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 25.37% Baryum.

$$\text{Für } L = 200, c = 3.4607, a = -0.715 \text{ ist} \\ (\alpha) j = -3.56^\circ.$$

Im zweiten Falle:

0.3250 Grm. Substanz gaben 0.1473 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 26.65% Baryum.

$$\text{Für } L = 200, c = 4.4266, a = -0.415 \text{ ist} \\ (\alpha) j = -1.62^\circ.$$

Versuch II. Hier wurden in einem Falle je ein Gewichtstheil Cellulose, das einemal mit einem Volumtheil, das anderemal mit zwei Volumtheilen Schwefelsäure bei einer Maximaltemperatur von 25—30° C. zusammengebracht. Dauer der Einwirkung war in beiden Fällen je eine halbe Stunde.

Im ersten Falle gaben:

0·5818 Grm. Substanz. 0·1779 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 17·97% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 6·2320$, $a = + 8·68$, berechnet sich
 $(\alpha)j = + 48·12°$.

Im zweiten Falle gaben:

0·2536 Grm. Substanz 0·1154 Grm. Baryumsulfat = 26·75% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 2·383$, $a = + 2·585$ ist
 $(\alpha)j = + 37·05°$.

Aus der nebenstehenden übersichtlichen Zusammenstellung geht über den Einfluss der Säuremenge folgendes hervor:

Nr.	Verhältniss der Cellulose zur Säuremenge	Baryumgehalt in %	Rotation $(\alpha)j =$	Reducirte Rotation $(\alpha)j =$
1	1:4	25·37	— 3·56°	— 7·9°
2	1:5	26·65	— 1·62°	— 3·83°
3	1:1	17·97	+48·12°	+79·03°
4	1:2	26·75	+37·05°	+87·67°

Auf die Grösse des Drehungswinkels hat unter sonst gleichen Bedingungen die Menge der Säure so gut wie keinen Einfluss, dagegen auf die Zusammensetzung der Barytsalze, d. h.: Es entstehen dieselben Modificationen der Cellulose, aber verschiedenen zusammengesetzte Äthersäuren derselben, wenn die Menge der Säure wechselt. Weiters geht hervor, dass die Quantität der eingetretenen Schwefelsäure um so grösser ist, je mehr Säure zur Anwendung kam, dass aber zwischen der angewandten und der in die Verbindung eingetretenen Säure keine Proportionalität

stattfindet. Vielmehr scheint über eine gewisse Grenze hinaus die Menge der Säure nur noch einen sehr geringen Einfluss auf die Zusammensetzung der gebildeten Äthersäure zu haben.

C. Einfluss der Dauer: Dieser scheint sich, wenn auch untergeordnet, vorzüglich in der Richtung zu äussern, dass mit dem Wechsel der Einwirkungsdauer sowohl verschiedene Modificationen, als auch anders zusammengesetzte Äthersäuren entstehen. Aus den nachstehend verzeichneten Versuchen, bei welchen die Maximaldauer der Einwirkung 24 Stunden betrug, ergibt sich, dass mit der Zunahme der Dauer sowohl das Rotationsvermögen, als auch der Baryumgehalt der gebildeten Salze erhöht wird.

In einem Versuche wurde die bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusammenreiben erhaltene Reactionsmasse in zwei Hälften getheilt und die eine nach einer halben Stunde, die andere nach zwei Stunden abgesättigt. Das bei einhalbstündiger Einwirkungsdauer erhaltene Barytsalz ergab folgende Daten:

0·2950 Grm. trockener Substanz lieferten 0·1160 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 23·12% Baryum.

$$\begin{aligned} \text{Für } L = 100, c = 3\cdot0556, a = + 5\cdot12 \text{ ist} \\ (\alpha) j = + 57\cdot89^\circ. \end{aligned}$$

Bei dem durch zweistündige Einwirkung gewonnenen Barytsalz gaben:

0·6271 Grm. trockener Substanz 0·2853 Grm. Baryumsulfat = 26·74% Baryum.

$$\begin{aligned} \text{Für } L = 100, c = 2\cdot467, a = + 4\cdot47 \text{ ist} \\ (\alpha) j = + 62\cdot35^\circ. \end{aligned}$$

Bei einem zweiten Versuche wurde ähnlich wie im ersten Falle die eine Hälfte der unter bestimmten Verhältnissen zusammengeriebenen Masse eine halbe Stunde, die andere Hälfte vierundzwanzig Stunden stehen gelassen und hierauf die Barytsalze dargestellt.

Für den ersten Fall ergaben sich folgende Daten:

0·3075 Grm. Substanz lieferten 0·1273 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 24·32% Baryum.

Für $L = 200$, $c = 2.4363$, $a = + 6.22^\circ$, berechnet sich
 $(\alpha)j = + 44.1^\circ$.

Im zweiten Falle gaben:

0.5896 Grm. Substanz 0.2579 Grm. Baryumsulfat = 25.71%
 Baryum.

Für $L = 100$, $c = 2.4673$, $a = + 4.84$ ist
 $(\alpha)j = + 67.77^\circ$,

Nr.	Dauer der Einwirkung:	Baryumgehalt in %	Rotation $(\alpha)j =$	Reducirte Rotation $(\alpha)j =$
{1	1/2 Stunde	23.12	57.89°	116.59°
{2	2 "	26.74	62.35°	147.52°
{3	1/2 "	24.34	44.10°	92.29°
{4	24 "	25.71	67.77°	148.73°

Wie sich aus dem, was im Vorstehenden über die Einflüsse der verschiedenen Versuchsbedingungen mitgetheilt wurde, ohneweiters von selbst ergibt, bereitet es sehr bedeutende Schwierigkeiten, zwei Versuche unter ganz gleichen Bedingungen anzustellen, mit anderen Worten: man kann nur sehr schwer, fast nur durch Zufall, bei zwei verschiedenen Darstellungen zu Äthersäuren von derselben Natur und Zusammensetzung gelangen.

Ebenso lässt sich aus dem Mitgetheilten a priori folgern, dass die Gesammtmasse des erhaltenen Reactionsproductes keinen vollkommen homogenen, einheitlichen Körper repräsentiren kann. Man bringt ja in allen Fällen eine Flüssigkeit mit einem festen Körper, der nur sehr allmähig in Lösung übergeführt wird, in Wechselwirkung, und da ist es, selbst bei sehr innigem und fleissigen Zusammenreiben, ausserordentlich schwierig, in der ganzen Masse alle Bedingungen, insbesondere aber die Temperatur und die Menge der momentan zur Einwirkung gelangenden Säure, vollständig gleich zu gestalten, und zwar ist dies um so schwieriger, je träger die Reaction verläuft, je langsamer die Verflüssigung der festen Substanz vor sich geht. Wir haben auch

in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen gefunden, dass die bei niedrigeren Temperaturen erzeugten Verbindungen in ihren einzelnen Fractionen, sowohl was die Zusammensetzung, als auch die entstandene Modification betrifft, mehr von einander differirten, als dies bei jenen der Fall war, die bei höheren Temperaturen, wo die Verflüssigung der Cellulose ziemlich rasch vor sich geht, erhalten wurden. Unter den letzterwähnten Bedingungen gelang es uns in einzelnen Fällen Barytsalze darzustellen, die als vollkommen einheitliche Körper angesehen werden müssen. Einige Daten mögen dem eben Gesagten als Belege dienen.

Versuch I. Bei Eiskühlung wurden 1 Gewichtstheil Cellulose mit 5 Volumtheilen concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben und die hierauf dargestellten Barytsalze in zwei Fractionen gefällt.

Von der ersten Fraction gaben 0.3250 Grm. Substanz 0.1473 Grm. BaSO_4 , entsprechend 26.65% Baryum.

$$\text{Für } L = 200, c = 4.4266, a = -0.415 \text{ ergibt sich} \\ (\alpha)j = -1.62^\circ.$$

Von der zweiten Fraction gaben 0.2584 Grm. Substanz 0.1216 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 28.69% Baryum.

$$\text{Für } L = 200, c = 1.3426, a = +0.24 \text{ ist} \\ (\alpha)j = +2.98^\circ.$$

Versuch II. Ein Gewichtstheil Cellulose wurde mit 2 Volumen Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (25° C.) zusammengebracht und die erhaltenen, in Lösung befindlichen Barytsalze in 2 Fractionen niedergeschlagen.

Erste Fraction: 0.6360 Grm. Substanz gaben 0.2739 Baryumsulfat = 25.31% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 2.5267, a = +4.88 \text{ ist} \\ (\alpha)j = +66.72^\circ.$$

Zweite Fraction: 0.3970 Grm. Substanz lieferten 0.1717 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 25.43% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 2.4673, a = +4.84 \text{ ist} \\ (\alpha)j = +67.77^\circ.$$

Versuch III. Bei gewöhnlicher Temperatur (30° C.) wurden je 1 Gewichtstheil Cellulose mit 1 Volumen Schwefelsäure in Wechselwirkung gebracht und von dem gewonnenen Barytsalze eine Gesamtfällung und zwei Fractionen dargestellt.

Gesamtfällung: 0·2120 Grm. Substanz gaben 0·0654 Grm. Baryumsulfat = 18·13% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 2\cdot2901, a = + 3\cdot17 \text{ ist} \\ (\alpha)j = 47\cdot83^\circ.$$

Erste Fraction: 0·3252 Grm. Substanz gaben 0·0990 Grm. Baryumsulfat = 17·90% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 3\cdot1320 \text{ Grm.}, a = + 4\cdot39 \text{ ist} \\ (\alpha)j = + 48\cdot50^\circ.$$

Zweite Fraction: 0·5818 Grm. Substanz lieferten 0·1779 Grm. Baryumsulfat = 17·97% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 6\cdot2320, a = + 8\cdot68 \text{ ist} \\ (\alpha)j = + 48\cdot12^\circ.$$

Nr.	Fraction	Baryum- gehalt in %	Rotation (α)j =	Reducirte Rotation (α)j =
I.	1	26·65	- 1·62°	- 3·83°
	2	28·69	+ 2·98°	+ 7·80°
II.	1	25·31	+66·72°	+148·73°
	2	25·43	+67·77°	+150·00°
III.	Gesamt- fraction	18·13	+47·83°	+ 78·93°
	1	17·90	+48·50°	+ 80·04°
	2	17·97	+48·12°	+ 79·03°

Die unter Einhaltung verschiedener Bedingungen aus der Cellulose entstehenden Schwefelsäureverbindungen lassen sich allgemein durch die Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$ und die der entsprechenden Salze durch $C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_4M)_x$ ausdrücken. Unter den Verhältnissen, bei welchen wir unsere bisher beschriebenen Versuche angestellt haben, ist das Verhältniss zwischen x und n stets kleiner als 2 : 1 und kann durch verschiedene Verhältnisszahlen, deren Quotient kleiner als 2 ist, ausgedrückt

werden. So können alle die vorhin erwähnten Barytsalze, deren Baryumgehalt gleich 25·31, 25·43, 25·37, 25·40, 25·33 etc. Procenten gefunden wurde, durch die Formel $C_{18}H_{26}O_{11}(SO_4ba)_4$, in welcher x und n in dem Verhältniss 4 : 3 zu einander stehen, ausgedrückt werden; die Formel verlangt 25·46% Baryum. Jene Salze hingegen, bei welchen der Barytgehalt 26·65, 26·75, 26·81, 26·74 u. s. w. Procente beträgt, entsprechen am besten der einfachen Formel $C_{12}H_{17}O_7(SO_4ba)_3$; dieselbe verlangt 26·81% Baryum und x und n stehen zu einander in dem Verhältniss 3 : 2. Dem Barytgehalte von 23·49, 23·66 Procenten, der in einigen Fällen ermittelt wurde, entspricht am einfachsten die Formel $C_{42}H_{62}O_{27}(SO_4ba)_8$; diese erfordert einen Barytgehalt von 23·68% und das Verhältniss 8 : 7 für x : n .

So lassen sich für alle bei unseren Versuchen gefundene Barytsalze, respective die entsprechenden freien Säuren, in der Regel ziemlich einfache Verhältnisse zwischen x und n ausfindig machen.

Eigenschaften der celluloseschwefelsauren Barytsalze: Die bisher beschriebenen Schwefelsäureverbindungen der Cellulose sind, wenn bei niedriger Temperatur dargestellt, rein weiss, sonst schwach gelb gefärbt. Sie stellen ein feines, voluminöses Pulver vor, haben aber bisweilen ein krystallinisches Aussehen und zwar in der Regel dann, wenn sie aus concentrirten Lösungen mit einem grossen Überschuss von Alkohol gefällt wurden. Im Wasser sind sie im verschiedenen Grade löslich. Die bei niedriger Temperatur erzeugten quellen in der Regel zuerst auf und lösen sich schwieriger als die bei höheren Temperaturen erhaltenen. Letztere sind durchgehends leicht löslich und an feuchter Luft zerfliesslich. Die Lösungen der Salze sind alle optisch activ, bald links, bald rechts drehend und reduciren Fehling'sche Flüssigkeit, je nachdem sie bei niedriger oder höherer Temperatur erhalten wurden, in geringerem oder grösserem Maasse. Ganz ähnliche Eigenschaften weisen auch die Blei- und Calciumverbindungen auf.

Dass wir es in den bisher beschriebenen Baryumverbindungen nicht etwa mit unvollständig abgesättigten Salzen oder mit Gemischen von Barytsalzen und löslicher Cellulose oder Cellulosedextrinen zu thun haben, dafür sprechen ausser den zum

Theil schon angeführten Thatsachen noch folgende Momente: Zur Entkräftung eines jeden Einwandes in der zuerst angedeuteten Richtung haben wir die Baryumverbindungen bei diversen Versuchen nach drei verschiedenen Methoden dargestellt und zwar durch Absättigen mit aufgeschlämmten Baryumcarbonat in der Kälte und unter Erwärmen, ferner mit Barythydrat, und machten in allen Fällen die Beobachtung, dass die durch Alkohol erhaltenen Fällungen den gleichen Baryumgehalt und dasselbe Drehungsvermögen besaßen. Gegen die Annahme, dass durch wechselnde Beimengung von Dextrinen zu den Barytverbindungen die verschiedenen Barytgehalte bedingt sind, spricht ausser den Beobachtungen, welche selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen beim Fractioniren der Salze gemacht wurden, noch das sehr interessante Verhalten der Barytverbindungen beim Kochen in wässriger Lösung. Schon bei gewöhnlichen Temperaturen bilden sich in den wässrigen Lösungen sehr vieler Salze mehr oder minder rasch deutliche Trübungen, die von der Bildung geringer Mengen von Baryumsulfat herrühren und nicht, wie Blondeau de Carolles angibt, der dieselbe Erscheinung bereits beobachtet hat, auf durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure entstandenes Baryumcarbonat zurückzuführen sind, denn die Lösungen der Barytsalze werden selbst bei anhaltendem Einleiten von Kohlendioxyd nicht im geringsten verändert. Die Abscheidung von Baryumsulfat erfolgt aber bei sehr vielen Salzen sehr rasch und reichlich, wenn man ihre Lösungen zum Kochen erhitzt. Verfolgt man diesen Process etwas näher, so lässt sich stets in einem gewissen Zeitpunkte beobachten, dass sämmtliches Baryum aus der Lösung in Form von Baryumsulfat ausgeschieden ist und in derselben gar keine oder nur sehr geringe Mengen von freier Schwefelsäure nachgewiesen werden können. Äusserlich kann der Eintritt dieser Zersetzungsphase ziemlich gut daran erkannt werden, dass sich das gebildete Baryumsulfat vollständig am Boden des Gefässes absetzt und die darüber stehende Flüssigkeit klar erscheint. Unterbricht man in diesem Momente das Kochen, so hat man der theoretischen Überlegung nach, wenn jede anderweitige Umsetzung ausgeschlossen ist, eine Äthersäure in Lösung, die halb soviel Säurereste gebunden enthält, als die ursprünglich angewendete

Verbindung, und nach dem neuerlichen Absättigen mit Baryumcarbonat muss sich ein dem entsprechend zusammengesetztes Barytsalz gewinnen lassen. Diese Annahme trifft aber nur unter der Voraussetzung zu, dass das zum Kochen verwendete Salz kein Gemisch von Cellulose und Dextrin mit irgend einer Schwefelsäureverbindung repräsentirt.

Im anderen Falle müsste der Barytgehalt, der durch Kochen neugebildeten Verbindung bedeutend kleiner, als der Theorie nach erforderlich ist, gefunden werden, da bei der Alkohol-fällung mit dem Barytsalze alles ursprünglich vorhanden gewesene Dextrin mit niedergeschlagen wird. Das Experiment beweist nun klar und deutlich, dass die zuletzt gemachte Annahme vollständig ausgeschlossen ist, und dass wir es demnach in unseren Substanzen nur mit Baryumverbindungen zu thun haben. Wir lassen einige diesbezügliche Belege folgen:

I. Versuch. 1·270 Grm. eines Barytsalzes mit einem Gehalt von 27·33% Baryum und einem specifischen Drehungsvermögen $(\alpha)_j = + 60\cdot45^\circ$, wurde in wässriger Lösung durch 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war alles Baryum ausgeschieden, und die Lösung, welche stark sauer reagirte, enthielt nur sehr geringe Mengen an freier Schwefelsäure. Aus dieser Lösung wurde nach dem Absättigen mit Baryumcarbonat in der Kochhitze, möglichst quantitativ, das Barytsalz gewonnen.

Dieses ergab bei der Analyse folgende Werthe:

0·2632 Grm. Substanz lieferten 0·0891 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 19·90% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 1\cdot7848, \alpha = 4\cdot115 \text{ ist} \\ (\alpha)_j = + 79\cdot66^\circ.$$

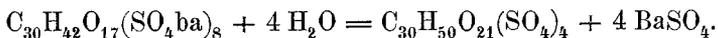
II. Versuch. 12·7286 Grm. von einem Barytsalze, dessen Baryumgehalt zu 23·92% und $(\alpha)_j = + 56\cdot26^\circ$ gefunden wurde, wie im Versuche I behandelt, ergab eine Verbindung von folgenden Eigenschaften:

0·3906 Grm. Substanz lieferten 0·1081 Grm. Baryumsulfat = 16·27% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 3.4374$, $a = +7.48$ ist
 $(\alpha)j = +75.20^\circ$.

Versuchsnummer	Verhältniss von $x:n$ bei der ungekochten Substanz	Daraus berechnet Ba in %	Gefundener Baryumgehalt in %	Rotation $(\alpha)j =$	Reducirte Rotation $(\alpha)j =$	Verhältniss von $x:n$ beider durch Kochen erhaltenen Substanz	Daraus berechnet Ba in %	Gefundener Baryumgehalt in %	Rotation $(\alpha)j =$	Reducirte Rotation $(\alpha)j =$
I	8:5	27.53	27.33	+60.45	+149.4°	4:5	19.57	19.90	+79.66°	+140.1°
II	6:5	24.24	23.92	+56.26	+117.68°	3:5	16.40	16.27	+75.20°	+116.3°

Aus der in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Zusammenstellung geht einerseits mit ziemlicher Genauigkeit hervor, dass beim Kochen thatsächlich, wie die Theorie beansprucht, das Säureverhältniss auf die Hälfte herabgemindert wird, andererseits zeigen die reducirten Werthe für das Drehungsvermögen ebenso deutlich, dass die in der ursprünglichen Substanz enthaltene Modification der Cellulose während des Kochens keine Veränderung erleidet, dass demnach in der neugebildeten Substanz der frühere Körper nur mit einem entsprechend vermindernten Säuregehalt enthalten ist. Einen weiteren Beleg dafür, dass während des Kochens, wenn dasselbe in dem richtigen Augenblicke unterbrochen wird, sich kein anderer Process, als der des Abbaues von Schwefelsäure in Form von Baryumsulfat vollzieht, glauben wir auch darin gefunden zu haben, dass sich weder in der Alkoholfällung, noch in der alkoholischen Flüssigkeit mit Sicherheit Zucker nachweisen lässt. Barfoed's Reagens gibt in allen Fällen ein völlig negatives Resultat. Der ganze Vorgang während des Kochens lässt sich für einen der oben angeführten concreten Fälle durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose entstehenden verschiedenen freien Äthersäuren stellen durchwegs im festen Zustande weisse, amorphe, äusserst hygroskopische

Körper dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich sind. Die wässerigen Lösungen derselben zersetzen sich zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur sehr allmählig und langsam, wie aus folgendem Versuche hervorgeht:

Eine durch Zusammenreiben von Cellulose und Schwefelsäure erhaltene Masse wurde nach dem Verdünnen mit Wasser in zwei Hälften getheilt, und die eine derselben sogleich, die andere erst nach 24stündigem Stehen mit Baryumcarbonat abgesättigt. Die in beiden Fällen erhaltenen Barytsalze stimmten im Baryumgehalte sowohl, wie im Drehungsvermögen vollkommen überein. Es war demnach mit der wässerigen Lösung der freien Säure nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gar keine bemerkenswerthe Veränderung vor sich gegangen.

Beim Kochen hingegen zersetzen sich die Lösungen der freien Säuren ziemlich rasch. Es wird Schwefelsäure abgespalten, und diese verwandelt allmählig die Cellulosemodification unter Aufnahme von Wasser in Dextrose. Ein nach dieser Richtung hin angestellter Versuch wird den Verlauf dieses Processes näher charakterisiren.

Aus einem Barytsalze mit dem Baryumgehalt 25·46 wurde durch möglichst genaues Zerlegen mit Schwefelsäure die wässrige Lösung der entsprechenden freien Säure dargestellt, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in fünf gleiche Theile getheilt. Der erste Antheil wurde intact gelassen, der zweite eine halbe, der dritte eine, der vierte zwei und der fünfte vier Stunden lang gekocht, und hierauf in jeder Partie die Menge der gebildeten Schwefelsäure, ferner das Rotations- und Kupferreductionsvermögen (in untereinander gleichen Antheilen) ermittelt.

In je 25 cm³ der einzelnen Partien, entsprechend

0·4334 Grm. der ursprünglichen Substanz, wurden an SO₃ gefunden:

1.	2.	3.	4.	5.
0·0061	0·1099	0·1267	0·1373	0·1475 Grm.

Das Kupferreductionsvermögen für je 10 cm³ der Flüssigkeit ergab bei

1.	2.	3.	4.	5.
0·0158	0·0668	0·0999	0·1501	0·1505 Grm.

Die abgelesene Drehung in Scalentheilen wurde ermittelt zu

7·41	4·82	4·42	3·30	3·28.
------	------	------	------	-------

Aus den vorstehenden Daten ergibt sich, dass die abgespaltene Menge der Schwefelsäure anfangs sehr rasch, später nur mehr langsam zunimmt, und dass zwischen der Menge der abgespaltenen Schwefelsäure und dem gebildeten Zucker keine bestimmte Relation sich auffinden lässt. Der Verzuckerungsprocess hatte nach zweistündigem Kochen der Lösung sein Maximum erreicht, dagegen war selbst nach vierstündigem Kochen nicht sämtliche Schwefelsäure abgespalten, ihre Menge hätte sonst für die zur Bestimmung verwendeten 25 cm³ 0·1714 Grm. SO₃ betragen müssen, während nur 0·1457 Grm. gefunden wurden.

Sehr interessant ist das Verhalten der alkoholischen Lösungen der freien Äthersäuren, auf welches wir später noch im Zusammenhange mit Schwefelsäureverbindungen der Stärke, Dextrose und Galaktose in einem gesonderten Abschnitte zurückkommen werden.

Stärke.

In ähnlicher Weise wie bei der Gewinnung der cellulose-schwefelsauren Barytsalze verfahren wir auch bei der Darstellung der analogen Stärkeverbindungen. Im allgemeinen lässt sich über die gegenseitige Einwirkung von Stärke und Schwefelsäure dasselbe sagen wie bei der Cellulose, nur weichen unter gewissen Umständen die Erscheinungen während des Verflüssigungsprocesses von den bei der Cellulose beobachteten in etwas ab. Ausser den Factors, die wir schon bei der Cellulose als einflussübend hervorgehoben haben, kommt in diesem Falle noch der Feuchtigkeitsgehalt der Stärke in Betracht. Während nämlich vollkommen entwässerte Stärke sich ziemlich leicht verflüssigt, sich mechanisch auch leicht verarbeiten lässt, bietet lufttrockene Stärke insofern grössere Schwierigkeiten, als erstens starke Verkleisterung und Klumpenbildung einzutreten pflegt, die eine

gleichmässige Mischung und Wechselwirkung verhindern, und zweitens sehr bedeutende Temperaturerhöhungen durch die nicht unbeträchtliche Wasserbindung (lufttrockene Stärke enthält im Durchschnitt 18% Wasser) hervorgerufen werden.

Besonders hervorheben wollen wir noch den Umstand, dass selbst unter den günstigsten Bedingungen die Verflüssigung der Stärke durch Schwefelsäure viel langsamer und unvollständiger vor sich geht, als dies bei der Cellulose der Fall ist. Bei Anwendung sehr niedriger Temperaturen bleibt sogar der grösste Theil der zur Verwendung gelangten Stärke, wie mikroskopisch nachgewiesen werden konnte, fast vollkommen intact. Bei der Reindarstellung der stärkeschwefelsauren Barytsalze mussten wir ausserdem unser Augenmerk auf die etwaige Bildung schwefelsäure freier löslicher Stärkeproducte lenken. In der That konnten wir bei Anwendung niedriger Temperaturen das Vorhandensein von geringer Menge löslicher Stärke mit Hilfe von Jod leicht constatiren. Wir sahen uns demnach, noch mehr als dies bei der Cellulose der Fall war, veranlasst, die in Lösung befindlichen Barytsalze wiederholt und fractionirt zu fällen, um zur Erhaltung reiner und homogener Verbindungen zu gelangen. In der Regel waren die zu fällenden Lösungen bereits nach der ersten, spätestens der zweiten Fraction von der Gesamtmenge der gleichzeitig gebildeten Nebenproducte befreit. Zu den letzteren sind wir bemüssigt ausser der löslichen Stärke noch verschiedenartige Dextrine zu rechnen, die bei Anwendung etwas höherer Temperaturen stets in geringer Menge zur Bildung zu gelangen scheinen. Im Übrigen können wir jedoch anführen, dass in denjenigen Fällen, wo die Verflüssigung der Stärke infolge der während des Reactionsprocesses herrschenden höheren Temperaturen rasch und anstandlos vor sich gegangen ist, Gesamttfällungen der Barytsalze erzielt werden konnten, die als homogen angesehen werden müssen.

Fehling bereits hat in seiner eingangs erwähnten Arbeit auf Grund zahlreicher Analysen den stricten Beweis erbracht, dass die entstehenden Verbindungen als Schwefelsäureäther aufgefasst werden müssen, und wir haben daher geglaubt von einer neuerlichen, dahin abzielenden analytischen Beweisführung Umgang nehmen zu können.

Wir gehen daher gleich zur Erörterung des Einflusses der verschiedenen Verflüssigungsbedingungen über.

A. Einfluss der Temperatur. Dieser wurde durch zwei Versuchsreihen festgestellt. In den ersten wurden bei wechselnden Temperaturen stets auf einen Gewichtstheil Stärke ein Volumtheil Schwefelsäure in der Dauer einer halben Stunde, in der zweiten durch die gleiche Zeit auf je ein Gewichtstheil Stärke zwei Volumtheile Schwefelsäure zur Einwirkung gebracht.

I. Versuchsreihe, a) In 10 cm³ vorher auf — 3° C. gekühlter Schwefelsäure wurden in einer mit Kältemischung umgebenen Reibschale 10 Grm. trockener Stärke nach und nach eingetragen und zusammengerieben. Es trat ohne deutlich wahrnehmbare Farbenveränderung eine theilweise Verflüssigung der Stärke ein, wobei die Temperatur im Maximum auf + 5° C. stieg. Nach Ablauf einer halben Stunde stellte die Reaktionsmasse eine zähe, klebrige Masse dar, die mit der 10fachen Menge vorher gut gekühlten Wassers verdünnt und hierauf wie sonst auf das Barytsalz verarbeitet wurde.

0·3946 Grm. trockener Substanz gaben 0·1102 BaSO₄ = 16·42% Baryum.

Für $L = 200$, $c = 2·4782$, $a = + 17·83$ ist
(α) $j = 124·29^\circ$.

b) 20 Grm. lufttrockener Stärke wurden mit 20 cm³ Schwefelsäure von — 7° C. wie früher bei fortgesetzter Eiskühlung zusammengebracht. Die Temperatur stieg im Maximum auf + 15° C. und beim Verdünnen mit Wasser blieb eine grössere Menge verkleisterter Stärke ungelöst zurück.

0·3926 Grm. des Barytsalzes lieferten 0·1175 Baryumsulfat = 17·59% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 1·1202$, $a = + 4·65$ ist
(α) $j = 124·91^\circ$.

c) 20 Grm. trockener Stärke mit 20 cm³ Schwefelsäure (von + 19° C.) zusammengerieben, wobei eine Temperatur von 30—31° C. beobachtet wurde. Es resultirte eine vollkommen homogene, chocoladefarbene, zähflüssige Masse.

0·1579 Grm. des trockenen Barytsalzes lieferten 0·0552 Grm. BaSO₄ = 20·51% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 2 \cdot 1596$, $a = + 5 \cdot 08$ ist

$$(\alpha)j = + 81 \cdot 27^\circ.$$

d) 20 Grm. lufttrockener Stärke mit 20 cm³ Schwefelsäure wie im vorhergehenden Falle bei gewöhnlicher Temperatur zusammengerieben. Maximaltemperatur = 35° C.

0·2422 Grm. Substanz gaben 0·0717 Grm. Baryumsulfat = 17·40% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 2 \cdot 3255$, $a = + 10 \cdot 555$ ist

$$(\alpha)j = 78 \cdot 08^\circ.$$

e) Wie in den beiden vorhergehenden Fällen wurden bei gewöhnlicher Temperatur (+ 30° C.) 10 Grm. trockene Stärke mit 10 cm³ Schwefelsäure verrieben.

0·4190 Grm. Substanz lieferten 0·1573 Grm. Baryumsulfat = 22·07% Baryum.

Für $L = 200$, $c = 1 \cdot 2960$ Grm. $a = + 5 \cdot 77$ ist

$$(\alpha)j = 76 \cdot 91^\circ.$$

II. Versuchsreihe, *a)* Unter Eiskühlung wurden 20 Grm. trockener Stärke mit 40 cm³ Schwefelsäure zusammengebracht und dabei im Maximum eine Temperatur von + 13° C. beobachtet.

0·3181 Grm. Substanz gaben 0·1190 Grm. Baryumsulfat = 21·99% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 1 \cdot 940$, $a = + 5 \cdot 835$ ist

$$(\alpha)j = + 103 \cdot 91^\circ.$$

b) Gleichfalls bei Eiskühlung ausgeführt und beim Zusammenreiben eine Temperatur von + 14° C. beobachtet.

0·2942 Grm. Substanz gaben 0·1036 Grm. Baryumsulfat = 20·70% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 1 \cdot 9551$, $a = + 5 \cdot 85$ ist

$$(\alpha)j = 103 \cdot 38^\circ.$$

c) 10 Grm. trockener Stärke mit 20 cm³ Schwefelsäure bei 25° C. zusammengerieben und eine leicht chocoladefarbene, homogene Masse erhalten.

0·3626 Grm. Substanz gaben 0·1560 Grm. Baryumsulfat = 25·29% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 2.99509$, $a = + 6.235$ ist
 $(\alpha)j = + 71.92^\circ$.

d) 30 Grm. lufttrockener Stärke mit 66 cm³ Schwefelsäure bei Eiskühlung zusammengebracht und hiebei die Maximaltemperatur von + 16° C. beobachtet.

0.4908 Grm. Substanz gaben 0.2183 Grm. Baryumsulfat = 26.15% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 2.2142$, $a = + 5.15$ ist
 $(\alpha)j = + 80.36^\circ$.

e) 30 Grm. lufttrockener Stärke mit 60 cm³ Schwefelsäure bei 23—25° C. zusammengerieben.

0.4690 Grm. Substanz lieferten 0.2066 Grm. Baryumsulfat = 25.90% Baryum.

Für $L = 200$, $c = 3.4800$, $a = + 11.755$ ist
 $(\alpha)j = + 58.35^\circ$.

f) Ohne jede Kühlung wurden 30 Grm. lufttrockener Stärke mit 60 cm³ Schwefelsäure in Wechselwirkung gebracht und hiebei eine Temperatur von 36—37° C. beobachtet. Die Farbe der Reactionsmasse war dunkelviolett.

0.2858 Grm. Substanz gaben 0.1121 Grm. Baryumsulfat = 23.06% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 1.8577$, $a = + 3.31$ ist
 $(\alpha)j = 61.56^\circ$.

g) 20 Grm. trockener Stärke mit 40 cm³ Schwefelsäure zusammengerieben und hiebei eine Temperatur von 32° C. beobachtet.

0.2726 Grm. des Barytsalzes gaben 0.1136 Grm. Baryumsulfat = 24.50% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 3.1272$, $a = + 5.76$ ist
 $(\alpha)j = + 63.63^\circ$.

Nachstehend stellen wir wieder die einzelnen Versuchsergebnisse übersichtlich in einer Tabelle zusammen, aus welcher sich dann leicht der Einfluss der Temperatur auf die gebildeten Producte ersehen lässt.

Nr.	Verhältniss zwischen Stärke und Schwefel- säure	Tempe- ratur	Baryum- gehalt in %	Rotation (α) j =	Reducirte Rotation (α) j =
1	1:1	+ 5°	16·42	+124·29°	+192·25°
2	1:1	+15°	17·59	+124·91°	+200·76°
3	1:1	-30°	20·51	+ 81·27°	+146·02°
4	1:1	+30°	22·07	+ 76·91°	+146·84°
5	1:1	+35°	17·40	+ 78·08°	+126·17°
6	1:2	13—15°	21·99	+103·91°	+198·50°
7	1:2	+14°	20·70	+103·38°	+188·10°
8	1:2	+16°	26·15	+ 80·36°	+184·60°
9	1:2	+25°	25·29	+ 71·92°	+159·15°
10	1:2	+25°	25·90	+ 58·35°	+133·60°
11	1:2	+32°	24·50	+ 63·63°	+134·45°
12	1:2	36—37°	23·06	+ 61·56°	+123·85°

Auf den ersten Blick hin lässt diese Zusammenstellung erkennen, dass, ganz analog wie bei der Cellulose, der Einfluss der Temperatur unter Einhaltung möglichst gleicher Versuchsbedingungen fast ausschliesslich in dem spezifischen Drehungsvermögen der entstandenen Verbindungen zum Ausdruck gelangt. Wie dort, bilden sich je nach der Temperatur Schwefelsäureverbindungen von verschiedenen Modificationen der Stärke, nur mit dem Unterschiede, dass hier mit steigender Temperatur das Drehungsvermögen der entstandenen Derivate, respective ihrer Salze abnimmt. Die Verbindungen, welche bei niedriger Temperatur dargestellt wurden, zeigen das Rotationsvermögen (reducirt) von 190—200°; es entspricht dies annähernd dem Werthe, welcher für das Drehungsvermögen der löslichen Stärke ermittelt wurde, und man kann daher alle unter diesen Bedingungen entstandenen Producte als Schwefelsäureverbindungen der löslichen Stärke betrachten. Die bei höheren Temperaturen gebildeten Salze zeigen eine Rotation, die, bezogen auf das der Verbindung zu Grunde liegende Kohlenhydrat, durch Zahlenwerthe, welche zwischen 124—160° sich bewegen, ausgedrückt wird; dieselben können demnach als Schwefelsäureverbindungen der diversen Dextrine aufgefasst werden.

Übrigens lässt sich der Einfluss der Temperatur ohneweiters aus den directen Rotationswerthen erkennen, wenn man wieder jene bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Barytsalze miteinander vergleicht, die nahezu denselben Barytgehalt besitzen, demnach als isomere Verbindungen angesehen werden können. So z. B. die Salze Nr. 2 und 5 mit den Barytgehalten 17·59⁰/₀ und 17·40⁰/₀; dieselben zeigen für $(\alpha)j$ die weit auseinanderliegenden Werthe 124·91° und 78·08°. Oder die Salze Nr. 4 und 6, ferner Nr. 8 und 10 mit den Werthen für $(\alpha)j$ = 76·91° und 103·91°, dann 80·36° und 58·35°.

B. Einfluss der Säuremenge: Zur Beurtheilung dieses Factors liefern uns die bereits früher beschriebenen Versuche genügendes Material. Wenn wir beispielweise die unter Nr. 2 und 6 der Tabelle beschriebenen Verbindungen, bei deren Darstellung dieselbe Temperatur und Dauer der Einwirkung, dagegen verschieden grosse Mengen an Schwefelsäure zur Anwendung kamen, näher betrachten, so finden wir, dass sie sich vorwiegend nur in ihrem Barytgehalt, fast gar nicht aber in ihrem reducirten Rotationsvermögen von einander unterscheiden. Ein Ähnliches gilt auch für die unter Nr. 5 und 12, sowie Nr. 3 und 11 verzeichneten Salze, und wir können, ganz analog wie bei der Cellulose, sagen, dass unter sonst gleichen Bedingungen mit der Zunahme der angewendeten Säure schwefelsäurereichere Verbindungen derselben Stärkemodification entstehen. Wie früher bei der Cellulose, muss auch hier besonders hervorgehoben werden, dass zwischen der zur Action verwendeten und der in die Verbindung eingetretenen Säuremenge keine Proportionalität besteht, und dass über eine gewisse Grenze hinaus die Vermehrung der Säure nur noch in sehr untergeordnetem Masse in der eben angedeuteten Richtung zur Geltung zu gelangen scheint.

C. Einfluss der Dauer. Bei der grossen Analogie, die zwischen Stärke und Cellulose dem Bisherigen nach, in ihrer Wechselwirkung gegenüber von Schwefelsäure besteht, war von vorn herein anzunehmen, dass der Einfluss der Einwirkungsdauer bei der Stärke sich ähnlich gestalten dürfte, wie bei der Cellulose, und ein zu diesem Behufe durchgeführter Versuch hat diese Annahme bestätigt.

20 Grm. lufttrockener Stärke wurden unter Eiskühlung mit 40 cm³ Schwefelsäure zusammengerieben. Nachdem die ganze Masse homogen geworden ist, kam sie zu gleichen Theilen in drei Kölbchen, welche mit Thermometern versehen waren und durch Kühlwasser constant auf der Temperatur von +5° C. erhalten blieben. In dem ersten Kölbchen blieb der Inhalt $\frac{3}{4}$, in dem zweiten $1\frac{1}{2}$ und in dem dritten 15 Stunden lang. Nach Ablauf dieser Zeiträume wurde der Inhalt eines jeden Kölbchens in gewohnter Weise zur Darstellung der Barytsalze verwendet.

Das Barytsalz, erhalten nach $\frac{3}{4}$ stündigem Einwirken der Säure, ergab folgende Daten;

Auf 0.4427 Grm. Substanz kamen 0.1860 Grm. Baryumsulfat = 24.70% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 1.7015, a = + 4.13 \text{ ist} \\ (\alpha) j = 83.86^\circ.$$

Das bei $1\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung gewonnene Barytsalz ergab auf 0.2453 Grm. Trockensubstanz 0.1152 Grm. Baryumsulfat = 27.61% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 1.7379, a = + 3.165 \text{ ist} \\ (\alpha) j = + 62.92^\circ.$$

Das bei 15stündiger Einwirkung erhaltene Barytsalz gab auf 0.1010 Grm. Substanz 0.0477 Grm. Baryumsulfat = 27.77% Baryum.

$$\text{Für } L = 100, c = 1.6476, a = + 2.475 \text{ ist} \\ (\alpha) j = + 51.89^\circ.$$

Nr.	Dauer der Einwirkung	Baryumgehalt in %	Rotation (α) $j =$	Reducirte Rotation (α) $j =$
1	$\frac{3}{4}$ Stunden	24.70	+83.86°	+179.31°
2	$1\frac{1}{2}$ „	27.61	+62.92°	+160.47°
3	15 „	27.77	+51.89°	+127.51°

Die längere Dauer der Einwirkung bewirkt bei der Stärke Veränderungen in demselben Sinne wie bei der Cellulose. Es

entstehen hier wie dort im allgemeinen säurereichere Verbindungen einer weitgehend veränderten Modification, in unserem Falle also baryumreichere Salze von geringerem Drehungsvermögen.

Wie schon in den allgemeinen Bemerkungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärke hervorgehoben wurde, ist neben den oben besprochenen Factors auch der Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Stärke auf die Zusammensetzung und Natur der gebildeten Verbindungen von sehr weitgehendem Einfluss. Wird, unter sonst gleichen Bedingungen, lufttrockene Stärke, die, wie bekannt, im Durchschnitt stets noch 18% Wasser enthält, verarbeitet, so werden einmal durch die in Folge der Wasserbindung bedingte Wärmeentwicklung die Temperaturverhältnisse wesentlich verändert, zum anderen Male tritt Verkleisterung und Klumpenbildung ein, und eine gleichmässige Wechselwirkung zwischen Säure und Stärke wird dadurch erheblich erschwert. Zunächst lassen sich in der Regel diese Einflüsse daran erkennen, dass bei Verwendung von lufttrockener Stärke die einzelnen Fractionen des Gesamtproductes untereinander mehr differiren. Ein Beispiel, bei welchem die für die Bildung eines homogenen Productes sonst möglichst günstigsten Bedingungen eingehalten wurden, möge für viele Andere als Beleg dienen:

Art der Stärke	Verhältniss zwischen Stärke und Schwefelsäure	Temperatur während des Versuches	Fractionen	Baryumgehalt	Dauer der Einwirkung	Rotation (α) _j
lufttrocken	1 : 2	36° C.	1te	23.93%	1/2 h	63.94°
			2te	23.42		61.82°
			3te	23.06		61.56°
trocken	1 : 2	32° C.	1te	24.71%	1/2 h	62.96°
			2te	24.50		63.63°
			3te	24.55		63.54°

Bei der Stärke sind demzufolge die Schwierigkeiten, bei zwei verschiedenen Darstellungen Verbindungen von derselben

Art und Zusammensetzung zu erhalten, noch grössere als bei der Cellulose.

Die Schwefelsäureverbindungen der Stärke lassen sich, sowie die der Cellulose, durch die allgemeine Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$ ausdrücken, und wir haben auch bei ihnen das Verhältniss zwischen x und n stets kleiner als 2 : 1 gefunden. So entsprechen beispielsweise dem

Verhältniss $x : n$	Baryum- gehalt gefunden	Baryum- gehalt berechnet	Verhältniss $x : n$	Baryum- gehalt gefunden	Baryum- gehalt berechnet
2 : 3	17·59%	17·54%	1 : 1	21·99%	22·13%
2 : 3	17·40	17·54	1 : 1	22·07	22·13
7 : 8	20·51	20·59	5 : 4	24·50	24·72
7 : 8	20·70	20·59	4 : 3	25·90	25·46

und man kann auch hier wieder, wie man sieht, für alle bei unseren Versuchen gefundenen Verbindungen für $x : n$ ziemlich einfache Verhältnisse ausfindig machen.

Die stärkeschwefelsauren Baryumverbindungen gleichen in Bezug auf Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse etc. ganz den entsprechenden Cellulosesalzen, und wir verweisen, um Wiederholungen zu vermeiden, auf das bei letzteren Ausgeführte. Ein wesentlicher Unterschied ist nur in dem verschiedenen Verhalten gegenüber dem polarisirten Lichte bedingt. Die Stärkesalze sind alle stark rechts drehend und zwar umsomehr, je niedriger die Temperatur, je trockener die Stärke und je kürzer die Dauer der Einwirkung war, welche bei der Bereitung in Anwendung kamen.

Zwischen den Baryumverbindungen der Stärke- und Celluloseschwefelsäuren besteht auch ferner noch die Analogie, dass die wässrigen Lösungen der ersteren beim Stehenlassen und beim Kochen in vielen Fällen ganz die gleichen Veränderungen erleiden, wie wir dies von letzteren bereits mitgetheilt haben.

So wurden 2·4718 Grm. eines Baryumsalzes, welchem ein Baryumgehalt = 26·11% entsprach, und dessen $(\alpha)_j$ zu 64·16° gefunden wurde, in wässriger Lösung gekocht, und nach 4 Stunden war sämmtliches Baryum als schwefelsaurer Baryt abgeschieden.

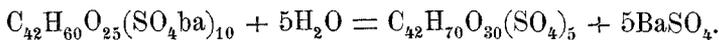
Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde heiss mit kohlenurem Baryt abgesättigt, filtrirt, gewaschen, eingeengt und hierauf mit Alkohol gefällt. Das so erhaltene Barytsalz ergab bei der Analyse Folgendes:

0.3525 Grm. trockener Substanz lieferten 0.1100 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 18.34% Baryum.

Für $L = 100$, $c = 2.1037$, $a = 5.235$ ist
 $(\alpha)j = 85.97^\circ$.

Verhältniss von $x:n$ bei der ursprünglichen Substanz	Daraus berechneter Baryumgehalt	Gefundener Baryumgehalt	Rotation $(\alpha)j$	Reducirte Rotation auf $C_6H_{10}O_5$	Verhältniss von $x:n$ bei der ursprünglichen Substanz	Daraus berechneter Baryumgehalt	Gefundener Baryumgehalt	Rotation $(\alpha)j$	Reducirte Rotation auf $C_6H_{10}O_5$
7:10	26.25%	26.11%	64.16°	146.93°	7:5	18.30%	18.34%	85.97°	141.9°

Die Zusammenstellung zeigt wieder auf das Deutlichste, dass das Säureverhältniss beim Kochen auf die Hälfte des ursprünglichen herabgemindert wurde, und dass das der Verbindung zu Grunde liegende Kohlenhydrat während des Kochens keine Veränderung erfahren hat, da für sein Drehungsvermögen nahezu die gleiche Zahl gefunden wurde. Wir können daher auch hier den Process, wie er sich während des Kochens vollzog, durch folgende Gleichung ausdrücken:



Interessant ist die Thatsache, dass wir bei einer directen Darstellung — es wurden je 1 Gewichtstheil Stärke mit 1 Vol. Schwefelsäure bei circa 25° C. durch $\frac{1}{2}$ Stunde in Berührung gelassen — ein Barytsalz von genau denselben Eigenschaften erhielten, wie das durch Kochen in letzterem Falle gewonnene aufweist. Das direct dargestellte Salz zeigte nämlich gleichfalls einen Baryumgehalt gleich 18.28% und sein $(\alpha)j$ wurde zu 85.60° gefunden.

Die alkoholische Flüssigkeit, welche beim Fällen des durch Kochen dargestellten Barytsalzes resultirte, wurde, wie früher, auf die Anwesenheit von Zucker, aber mit völlig negativem Resultate, geprüft.

Aus den Beobachtungen, die auch für die Stärkeverbindungen beim Kochen gemacht werden konnten, lassen sich die gleichen Schlussfolgerungen in Bezug auf die Reinheit der verarbeiteten Baryumverbindungen ziehen, wie bei der Cellulose, und wir können darum auch für die stärkeschwefelsauren Salze die Behauptung aufstellen, dass die wechselnden Verhältnisse, welche x und n , der Analyse zufolge, aufweisen, nicht auf mehr oder minder grosse Verunreinigungen der eigentlichen Verbindungen mit verschiedenen säurefreien Modificationen der Stärke (Dextrinen) zurückzuführen sind, sondern dass diese einheitlichen Baryumverbindungen entsprechen.

Beweis dafür ist ferner auch der Umstand, dass selbst bei Darstellungen, wo die Versuchsbedingungen, Obigem nach, die Bildung eines vollkommen homogenen Reactionsproductes nicht erwarten lassen, die einzelnen Fractionen des letzteren sowohl im Baryumgehalte, wie auch im Drehungsvermögen keine besonders grossen Differenzen aufweisen. Solche auffallende Differenzen mussten aber zu Tage treten, wenn die gebildeten Körper, ihrer Hauptmasse nach, entweder Gemische von Dextrinen und Schwefelsäureverbindungen, oder von Salzen wären, in welchen das Verhältniss von x und n bloss durch die einfachsten Zahlen wie 1 : 1 und 2 : 1 ausgedrückt werden kann. Diesen beiden Verhältnissen entsprechen nämlich die Baryumgehalte von 22·13 und 28·96%, das sind soweit auseinanderliegende Zahlen, dass dies in den einzelnen Fractionen deutlich zum Ausdruck gelangen müsste.

In ähnlicher Weise endlich, wie bei den Celluloseverbindungen, haben wir uns auch bei den Stärkesalzen davon überzeugt, dass wir es stets mit vollständig abgesättigten Salzen zu thun haben.

Über die Eigenschaften der freien Stärkeschwefelsäuren und über deren Verhalten in wässriger und alkoholischer Lösung berichten wir im Zusammenhange mit anderen ähnlichen Verbindungen im folgenden Abschnitte.

Die freien Äthersäuren:

Die freie Ätherschwefelsäure der Cellulose stellt nach den Angaben der bereits mehrfach erwähnten Forscher Brac onnot und Blondeau de Car olles einen nicht krystallisirbaren, sauren Syrup vor, der sich bei mässig erhöhter Temperatur und zwar noch unter 100° C. unter Bildung von Schwefelsäure und Kohle schwärzt und beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung in freie Schwefelsäure und Dextrin zerfällt. Desgleichen beschreibt Fehling die aus dem Bleisalze durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff gewonnene freie Stärkeschwefelsäure als eine amorphe, saure und zerfliessliche Masse, deren concentrirte wässrige Lösung sich bei 100° bräunt und schon bei mittlerer Temperatur unter Bildung von Schwefelsäure, Dextrin und Zucker zerlegt wird.

Wir erhielten diese Säuren, indem wir nach dem früher Gesagten die mit concentrirter Schwefelsäure verarbeitete Cellulose, beziehungsweise Stärke, nach dem Lösen in wenig Wasser mit einer grösseren Menge einer Alkoholäthermischung versetzten. Die Säuren fallen dann als weisse, zähe Massen heraus, die einen ausgeprägt sauren, aber nicht unangenehmen Geschmack besitzen. Sie sind leicht löslich im Wasser und unlöslich in Äther. In absolutem Alkohol lösen sie sich langsam zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Aus dieser fällt nach einiger Zeit ein weisser, amorpher Niederschlag, der, wie später gezeigt werden soll, Äthersäuren niedrigen Grades, nämlich schwefelsäureärmere Producte repräsentirt.

Wir haben die mit Alkoholäther gefällten Säuren nicht analysirt, weil ihre Reindarstellung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, und weil einerseits die hygroskopische Natur, anderseits die leichte Zersetzbarkeit derselben bei höheren Temperaturen ein vollkommenes Trocknen nicht zuliess. Eine Analyse der Säuren in Form ihrer Barytsalze wäre eine Wiederholung des ersten Theiles unserer Arbeit gewesen und hätte zu denselben Resultaten führen müssen, die wir schon oben erörtert haben.

Die bereits erwähnte Thatsache, dass die alkoholischen Lösungen der mit Alkoholäther gefällten höheren Äthersäuren infolge eingetretener Zersetzung schwefelsäureärmere Verbindun-

gen ausscheiden, führte uns jedoch zur Ermittlung einer interessanten und, wie es scheint, sämtlichen Kohlenhydraten zukommenden Reaction. Versetzt man nämlich die mit concentrirter Schwefelsäure verarbeitete Cellulose oder Stärke nach längerem Stehenlassen, und nachdem die Masse vollkommen homogen geworden ist, gleich mit grösseren Mengen absoluten Alkohols, so scheidet sich aus der erhaltenen alkoholischen Lösung nach einigen Stunden ein reichlicher, weisser, scheinbar krystallinischer Niederschlag aus, der, unter dem Mikroskop besehen, aus äusserst charakteristischen, regelmässig ausgebildeten Scheibchen zusammengesetzt erscheint. Diese Scheibchen erreichen die Grösse von 3 Mikromillimetern im Durchmesser und erinnern an die von W. Nägeli beschriebenen Formen des Amylodextrins. Diese Ausscheidungen sind, wie bald nachgewiesen werden soll, ebenfalls Celluloseschwefelsäuren, beziehungsweise Stärkeschwefelsäuren sehr niedrigen Grades. Die Bildungsweise derselben ist leicht erklärlich. Sie entstehen durch Zersetzung der sich ursprünglich bildenden schwefelsäurereichen Äthersäuren, die aus ihren wässrigen Lösungen durch Alkoholäther gefällt werden können, und die den anfangs beschriebenen cellulose-, beziehungsweise stärkeschwefelsauren Barytsalzen entsprechen. Beim längeren Stehen der alkoholischen Lösung geht der grösste Theil der Schwefelsäure an den Alkohol über, sich mit diesem zu Äthylschwefelsäure verbindend, während schwefelsäureärmere, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen in den oben geschilderten Formen zur Ausscheidung gelangen. Der Abbau der Schwefelsäurecomplexe ist ein allmäliger und stufenweiser; er ist ein langsamer bei gewöhnlicher, und ein rascher bei erhöhter Temperatur, unter allen Umständen aber ein wesentlich energischer als der in wässriger Lösung beobachtete. Die in Scheibchen krystallisirte Verbindung scheint das Endproduct dieser Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur zu sein.

Bei der Darstellung dieser Säuren wurde folgendes Verfahren beobachtet: Eine genau gewogene Menge Cellulose, beziehungsweise Stärke, welch' letztere stets im wasserfreien Zustande zur Anwendung kam, wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure von bestimmtem Volum nach und nach zusammengebracht und verrieben. Von der Cellulose kamen

bei den bisher angestellten Versuchen auf je 1 Gewichtstheil der festen Substanz zwei Volumtheile der Säure, von der Stärke auf je ein Gewichtstheil der letzteren nur ein Volumtheil der Säure. Sobald die Masse homogen geworden, liess man sie meistens eine halbe Stunde lang stehen und verdünnte sodann mit der 15—20fachen Menge absoluten Alkohols. Bereits nach Ablauf von zwei oder drei Stunden beginnt sich die in der Regel braun gefärbte Lösung zu trüben, und nach ungefähr eintägigem Stehen ist fast die Gesammtmenge derselben zu einem voluminösen, sich sandig anfühlenden Brei erstarrt. Ging die Ausscheidung allzurasch vor sich, so unterbleibt die Bildung der regelmässigen Scheibchen, der Niederschlag ist amorph oder besteht höchstens aus äusserst kleinen, mehr oder weniger abgerundeten Gebilden. Man kann die Bildung der festen Äthersäuren beschleunigen und dieselben fast momentan zur Ausscheidung bringen, wenn man die ursprüngliche, noch klare alkoholische Lösung einige Minuten hindurch zum Sieden erhitzt. Die Äthersäuren scheiden sich dann bald in grossen, weissen Flocken aus, die sich rasch zu Boden setzen. Die auf die eine oder die andere Art gewonnenen Producte wurden auf ein Filter gebracht, von der Mutterlauge mittelst der Wasserluftpumpe befreit und dann solange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis das durchlaufende Filtrat keine saure Reaction mehr zeigte. Hierauf wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. — In trockenem und reinem Zustande repräsentiren dieselben ein feines, weisses Pulver, das sich ungemein leicht in Wasser löst und an feuchter Luft zerfliesst. Die wässerigen Lösungen sind in der Regel gelb oder braun gefärbt und trüben sich auf Zusatz von starkem Alkohol.

Die Analyse derjenigen Äthersäuren niedrigen Grades, die wir bisher darzustellen Gelegenheit hatten, bot dieselben Schwierigkeiten, wie die der früher erwähnten, aus der wässerigen Lösung erhaltenen höheren Säuren. Wir sehen uns daher veranlasst, dieselben in Form ihrer Barytsatze zu analysiren. Zu diesem Behufe wurden wässrige Lösungen der Säuren hergestellt, diese mit Baryumcarbonat in der Wärme neutralisirt, filtrirt, und das klare Filtrat mit absolutem Alkohol in zwei Fractionen gefällt. Bestimmt wurde nur das Baryum. Die hiebei gefundenen Daten sind folgende:

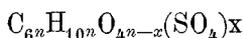
Für das Celluloseproduct: 0.665 Grm. eines bei 100° C. im Vacuum getrockneten Barytsalzes von der ersten Fraction gaben 0.0713 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 6.30% Baryum.

0.4366 Grm. das getrockneten Barytsalzes von der zweiten Fraction gaben 0.0395 BaSO₄, entsprechend 5.32% Baryum.

Für das Stärkeproduct: 0.2233 Grm. des getrockneten Barytsalzes von der ersten Fraction gaben 0.0189 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 4.97% Baryum.

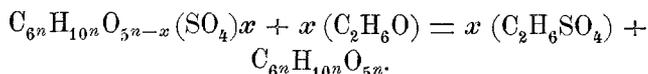
0.3102 Grm. des Barytsalzes von der zweiten Fraction gaben 0.0223 Grm. BaSO₄ = 4.22% Baryum.

Bringen wir auch für die vorliegenden Verbindungen die den höheren Äthersäuren entsprechende allgemeine Formel



zur Anwendung, so verhält sich nach den vorstehenden Daten $n : x$ bei der Cellulose wie $6 : 1 = 6.11\%$ Ba und wie $7 : 1 = 5.34\%$ Ba, bei der Stärke wie $8 : 1 = 4.74\%$ Ba und wie $9 : 1 = 4.26\%$ Ba.

Ein weiterer interessanter Umstand, der über die Zusammensetzung der anfangs beschriebenen ätherschwefelsauren Salze fast allein einen endgiltigen Aufschluss zu ertheilen vermag, ist der, dass die soeben behandelten freien Säuren beim Kochen mit Alkohol noch weitere Zersetzung zu erleiden im Stande sind, so zwar, dass sie den letzten Rest ihres Schwefelsäuregehaltes verlieren und in Körper von der Zusammensetzung C₆H₁₀O₅ übergehen, die als Cellulose — respective Stärkedextrine angesehen werden müssen. Diese Endreaction verläuft nach folgender allgemeinen Gleichung:



Aus all dem Gesagten geht nun deutlich hervor, dass, wie bereits erwähnt, die Ätherschwefelsäuren höheren Grades in ihren alkoholischen Lösungen einer weitgehenden Zersetzung fähig sind, die stets damit beginnt, dass sich bei gewöhnlicher Temperatur zunächst beständigere Verbindungen, nämlich die Äthersäuren niedrigen Grades bilden, indem die Schwefelsäure-Complex

für Complex bis auf einen constanten Rest abgegeben wird; die niederen Säuren erfahren jedoch eine weitere Zersetzung erst in der Hitze, bei welcher sie auch den letzten Rest ihrer Säure verlieren und hiebei in Körper übergehen, die der Dextringruppe angehören. Dieselben Veränderungen erleiden, wie speciell bei der Cellulose dargelegt wurde, die höheren Äthersäuren in ihren wässrigen Lösungen; nur ist der Verlauf des Processes ein bedeutend langsamerer und auch ein minder exacter, da die regenerirte freie Säure gleichzeitig zur Bildung von Zucker neben dem Dextrin Veranlassung gibt. Gerade der Umstand, dass letzteres beim Kochen der alkoholischen Lösungen hintangehalten wird, lässt uns die Hoffnung aussprechen, dass es uns späterhin gelingen werde, die Cellulose- und Stärkemodificationen, die den anfangs beschriebenen ätherschwefelsauren Barytsalzen zu Grunde liegen, in vollkommen reinem Zustande zu isoliren. Dies scheint uns aber deswegen von grosser Wichtigkeit zu sein, weil die Eigenschaften und die Natur der Dextrine, worüber die Ansichten noch immer differiren, hiemit vielleicht endgiltig festgestellt werden können.

Die aus den Äthersäuren durch Kochen mit Alkohol gewonnenen Dextrine wurden auf ihren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt und ihre wässrigen Lösungen polarisirt.

Die diesbezüglichen Analysen des Cellulosedextrins ergaben folgende Daten:

0.2136 Grm. Substanz — bei 110° C. bis zur Gewichtskonstantanz getrocknet — gaben 0.3467 Grm. Kohlensäure und 0.1242 Grm. Wasser. Dies entspricht:

Gefunden	Berechnet
C = 44.26%	44.44%
H = 6.45	6.17
O = 49.29	49.39

Die Polarisation ergab

$$\text{für } L = 100, c = 1.3343, a = + 3.46, \\ (\alpha)j = + 89.3^\circ$$

Béchamp fand für sein Holzdextrin $(\alpha)j = + 88.9^\circ$ (J. pr. 69, 449).

Die Analyse des Stärkedextrins ergab:

0·3046 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten
0·4927 Grm. Kohlensäure und 0·1759 Grm. Wasser.

Dies entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	44·12%	44·44%
Wasserstoff	6·42	6·17

Die Polarisation der wässrigen Lösung ergab:

$$\text{für } L = 100. c = 1\cdot09009, a = + 4\cdot43$$

$$(\alpha)_j = + 140\cdot42^\circ.$$

Die oben beschriebene Bildung der niedrigen Äthersäuren aus ihren alkoholischen Lösungen konnten wir auch in analoger Weise bei anderen Kohlenhydraten, so vorläufig beim Traubenzucker und der Galaktose beobachten. Das Verfahren, welches wir hiebei einschlugen, war das für die analoge Stärkeverbindung eingehaltene. Auf je einen Gewichtstheil des entwässerten Zuckers kam ein Volumtheil concentrirter Schwefelsäure. Die verriebene Masse wurde abermals mit der 15—20fachen Menge absoluten Alkohols versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Auch hier konnten wir schon nach kurzem Stehen der alkoholischen Lösung die Ausscheidung der charakteristischen Scheibchen beobachten, die ihrer Grösse und Form nach von den oben beschriebenen in keinerlei Weise differirten. Zweifellos kommt es auch im vorliegenden Falle zunächst zur Bildung der normalen Äthersäuren höheren Grades, die erst durch theilweisen Verlust ihres Schwefelsäuregehaltes in solche niedrigen Grades übergehen. Die Analyse der aus dem Traubenzucker erhaltenen Äthersäure geschah in der oben angedeuteten Weise, nämlich in Form ihrer Barytsalze. Auch hier ergab sich die Nothwendigkeit zwei Fractionen herzustellen, und beide auf ihren Barytgehalt zu prüfen. Die diesbezüglichen Daten sind folgende:

Erste Fraction. 0·3359 Grm. der trockenen Barytverbindung gaben 0·0316 Grm. Baryumsulfat = 5·53% Baryum.

Zweite Fraction. 0·3843 Grm. des Barytsalzes gaben 0·0307 Baryumsulfat = 4·69% Baryum.

Für $n : x$ berechnet sich hieraus im ersten Falle 7 : 1 entsprechend 5·30% Ba, im zweiten Falle 8 : 1, welches 4·740% Ba verlangt.

In der Erwartung, aus der so erhaltenen freien Traubenzuckerschwefelsäure beim Kochen in Alkohol auf ähnliche Weise, wie dies bei den analogen Verbindungen der Cellulose und Stärke der Fall war, die Grundsubstanz $C_6H_{12}O_6$ regenerirt zu sehen, unterwarfen wir auch die vorliegende Äthersäure derselben Procedur und gelangten zu einer schwefelsäurefreien dextrinartigen Verbindung, die allem Anscheine nach aber die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ besitzt.

Das so erhaltene Product ist ein feines, amorphes, rein weisses, in Wasser ungemein leicht lösliches Pulver von schwach süßem Geschmack. Die wässrige Lösung desselben ist durch Alkohol fällbar, reducirt schwach Fehling'sche Lösung und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes bedeutend stärker nach rechts als Glucose.

So wurde ermittelt

$$\text{für } L = 100, c = 1 \cdot 8798, a = 6 \cdot 7 \\ (\alpha) j = + 123 \cdot 14^\circ.$$

Die mit einer Partie dieses Productes ausgeführte Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2237 bei 110° C. getrockneter Substanz lieferte 0·3608 Grm. Kohlensäure und 0·1353 Grm. Wasser. Daraus berechnet sich

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
Kohlenstoff	43·980%	44·440%
Wasserstoff	6·72	6·17

Die gefundenen Zahlen für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Substanz scheinen vielleicht deswegen nicht mit den diesbezüglichen aus der Formel $C_6H_{10}O_5$ berechneten Daten übereinzustimmen, weil es nicht ausgeschlossen bleibt, dass bei dem Entsäuerungsprocesse nebenbei bereits vorgebildete anfangs gleichfalls säurehaltige Condensationsproducte von der Zusammensetzung der Diglucose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) regenerirt werden. Es

hat jedoch andererseits einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich, dass diese Differenzen im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auf geringe der Substanz noch anhaftende Verunreinigungen zurückzuführen sind. Wir finden diese Annahme bestätigt durch eine bereits früher gemachte Erfahrung von Musculus (Compt. rend. 92, 528), der auf ähnlichem Wege, wie der von uns gekennzeichnete ist, vom Traubenzucker aus zur Bildung eines dextrinartigen Körpers gelangte, der das Drehungsvermögen $(\alpha)_j = +131-134^\circ$ besitzt, und dem die Formel $C_6H_{10}O_5$ zu Grunde liegt.

Die aus der Galaktose auf dieselbe Art erhaltene, gleichfalls in Scheibchen vorhandene Äthersäure, wurde vorläufig keiner Analyse unterworfen, wohl aber behufs ihrer Entsäuerung in absolutem Alkohol längere Zeit hindurch gekocht. Es gelang auch hier nach etwa vierstündigem Kochen ein dextrinartiges Product zu erhalten, das in seinen Eigenschaften mit den aus der Glucose erhaltenen im Wesentlichen übereinstimmt.

Die Verbrennung dieses Productes ergab folgende Daten: 0.3887 Grm. der Trockensubstanz lieferten 0.6279 Grm. Kohlendioxyd und 0.2238 Grm. Wasser. Daraus berechnet sich:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	44.05%	44.44%
Wasserstoff	6.40	6.17

Wir hoffen, in der nächsten Zeit speciell über diesen Gegenstand endgiltige Mittheilungen bringen zu können und gedenken die erwähnte Reaction auf sämtliche Glieder der Kohlenhydratgruppe auszudehnen.

Resumé.

Cellulose und Stärke werden von concentrirter Schwefelsäure beim Zusammenreiben unter Bildung von Schwefelsäureestern gelöst. Diese sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther. Sie bilden ferner im Wasser mehr oder weniger leicht lösliche Calcium-, Baryum- und Bleisalze, welche aus ihren wässrigen Lösungen durch Alkohol entweder in Form völlig

amorpher oder krystallinisch erscheinender Niederschläge gefällt werden können. In den Baryumsalzen kommt in allen Fällen auf je zwei Atome Schwefel ein Atom Baryum.

Je nach der Temperatur, der Menge der Säure und der Dauer der Einwirkung, welche beim Zusammenreiben benützt werden, entstehen Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und von verschiedenem Drehungs- und Kupferreductionsvermögen.

Es können unter verschiedenen Bedingungen Schwefelsäureverbindungen von zwar gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem optischen Verhalten und Reductionsvermögen entstehen. Diese isomeren Körper sind als gleichartige Verbindungen von verschiedenen Modificationen (Dextrinen) der Cellulose und Stärke anzusehen. Die Bildung solcher Isomeren ist in erster Linie von der Temperatur, in zweiter Linie von der Dauer der Einwirkung abhängig.

Bei niederer Temperatur und kurzer Dauer der Einwirkung entstehen bei der Cellulose Verbindungen von sehr geringem Drehungsvermögen theils nach links, theils nach rechts, mit steigender Temperatur und Einwirkungsdauer nimmt das Rotationsvermögen nach rechts zu.

Bei der Stärke stehen diese beiden Factoren im umgekehrten Verhältniss zum optischen Verhalten. Die Ablenkung des polarisirten Lichtes erfolgt stets nach rechts, und zwar umso mehr, je niedriger die Temperatur und je kürzer die Dauer der Einwirkung war.

Die bei höherer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer entstehenden Körper müssen als Schwefelsäureverbindungen von weitergehenden Modificationen der Stärke und Cellulose angesehen werden und ihnen kommt im allgemeinen ein grösseres Kupferreductionsvermögen zu.

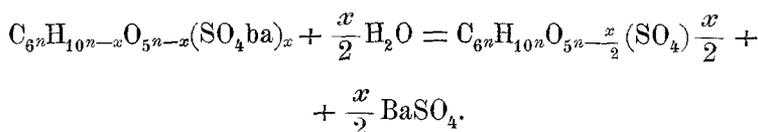
Mit der Zunahme der Säuremenge ist unter sonst gleichen Bedingungen die Bildung säurereicherer Verbindungen derselben Art bedingt. Es besteht jedoch keine Proportionalität zwischen der angewendeten und der in die Verbindung eingetretenen Säurequantität.

Die verschiedenen Schwefelsäureverbindungen der Stärke und Cellulose können allgemein durch die Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}$

$(\text{SO}_4)_x$ versinnlicht werden. Das Verhältniss zwischen x und n kann durch verschiedene Zahlen, deren Quotient aber stets kleiner als zwei ist, zum Ausdruck gebracht werden.

Die wässerigen Lösungen der freien Cellulose- und Stärkeschwefelsäuren zerlegen sich sehr allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel rascher hingegen in der Kochhitze unter successivem Austritt von Schwefelsäure. Letztere wirkt unter Zuckerbildung verändernd auf das der Verbindung zu Grunde liegende Kohlenhydrat ein.

Beim Kochen der Barytsalzlösungen wird allmählig sämtliches Baryum als Baryumsulfat unter gleichzeitiger Wasseraufnahme ausgeschieden, und die Lösung enthält dann die Schwefelsäureverbindung derselben Cellulose- und Stärkemodification mit halb so viel Säureresten als die ursprüngliche Substanz, entsprechend folgender Gleichung:



In den alkoholischen Lösungen der freien Schwefelsäureverbindungen findet gleichfalls, und zwar viel rascher als in den wässerigen, ein allmählicher Abbau des Säurerestes unter Bildung von Äthylschwefelsäure statt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Process begrenzt durch die Bildung von sehr säurearmen, in Alkohol schwer löslichen Verbindungen, die in eigenthümlichen, scheibchenartigen Formen zur Ausscheidung gelangen.

Diese letzterwähnten Verbindungen verlieren beim Kochen mit Alkohol den gesammten Säurerest, und es bleibt die in der ursprünglichen Verbindung enthaltene Modification der Cellulose und Stärke unverändert zurück.

Die alkoholischen Lösungen von Dextrose- und Galaktoseschwefelsäure scheiden bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls derartige säurearme Producte von den gleichen Formen aus, die beim Kochen mit Alkohol Kohlenhydrate der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (Dextrine) liefern.