

386. A. Wróblewski: Ueber die lösliche Stärke.

(Eingegangen am 9. August.)

Man bezeichnet mit dem Namen »lösliche Stärke« und »Amylodextrin« mitunter ganz verschiedene, mitunter aber dieselben Substanzen, wie wir aus der einschlägigen Litteratur leicht ersehen können¹⁾. Wir werden, um allen Missverständnissen vorzubeugen, mit dem Namen »lösliche Stärke« das erste Umwandlungsproduct der genuinen Stärke bezeichnen. Amylodextrin ist ein Umwandlungsproduct der löslichen Stärke und demnach von derselben verschieden. Lösliche Stärke wird mit Jod rein blau gefärbt und reducirt Fehling'sche Lösung nicht, Amylodextrin wird von Jod rothbraun gefärbt und reducirt schwach Fehling'sche Lösung.

Darstellung. Ich habe verschiedene übliche Darstellungsmethoden der löslichen Stärke ausprobiert und bin zum Schlusse gekommen, dass das folgende Verfahren empfehlenswerth ist.

Man verreibt 100 g bester Reisstärke mit kleinen Quantitäten 1-proc. Kalilauge und lässt 2—4 Stunden stehen. Die gleichmässig gequollene Masse wird mit kleinen Portionen von 1 proc. Kalilauge unter gutem Mischen versetzt, bis das Ganze ein Volum von 600 bis 800 ccm einnimmt. Die erhaltene gallertartige Masse wird in einem Kolben so lange auf dem Wasserbade unter beständigem Umschütteln erhitzt, bis sie ganz dünnflüssig geworden ist, dann auf der freien Flamme 20—30 Minuten gekocht, filtrirt, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction neutralisirt und mit gleichem Volum 95 proc. Alkohol ausgefällt, wieder gelöst, wieder gefällt, in kleiner Menge Wasser gelöst, in dünnem Strahle unter sehr starkem Umrühren in eine grosse Menge von absolutem Alkohol gegossen, mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Man erhält ein schneeweisses Präparat, welches nur sehr wenig Asche enthält, mit Jod eine rein blaue Reaction giebt, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und im Wasser in einer Menge von beinahe 4 pCt. löslich ist.

Spaltung der Stärke unter der Wirkung von Alkalien. Bei Ausführung des oben angegebenen Verfahrens zur Darstellung der löslichen Stärke wird die in der Flüssigkeit befindliche Kalilauge mit Essigsäure neutralisirt. Dies ist aber nicht nothwendig, weil wir auch durch das wiederholte Fällen und Auskochen mit Alkohol Kalilauge entfernen können, sie ist nicht chemisch mit löslicher Stärke gebunden. Wir nehmen Essigsäure nur deshalb, weil Kaliumacetat

¹⁾ Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, 1082. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, Bd. I u. II.

weniger adsorbirt wird und sich leichter auswaschen lässt, als die Kalilauge.

Es waren Pfeiffer und Tollens¹⁾, welche Alkaliverbindungen der Stärke dargestellt haben. Sie geben an, dass diese Verbindungen äusserst leicht spaltbar sind. In siedendem Wasser zerfallen sie sofort und total, und schon das kalte Wasser vermag sie theilweise zu spalten.

Ich habe aus 10 g Stärke eine kleine Menge löslicher Stärke auf folgende Weise dargestellt: 10 g Stärke wurden mit 100 ccm Wasser zerrieben, dazu 2 Tropfen 10-procentige Kalilauge zugesetzt und während 30 Minuten gekocht, dann wiederholt mit Alkohol ausgefällt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Dieses Präparat enthielt nur 0.92 pCt. Asche und besass alle Eigenschaften der löslichen Stärke. Es kann hier keine Rede von einer Alkaliverbindung der Stärke sein.

Wir sehen aus dem Obigen, dass es gelungen ist, Stärke durch die Wirkung von Alkali in löslichen Zustand zu bringen, vielmehr zu spalten. Lösliche Stärke ist nichts anderes als ein Product der Hydrolyse der Stärke, das erste Dextrin. Sie kann aus Stärke durch die Wirkung von Diastase, von Säuren, auch von Wasser (bei höheren Temperaturen) erhalten werden. Derselbe Zerfall, dieselbe Inversion des Stärkemoleküls wird durch die Wirkung von Alkalien zu Stande gebracht, nur mit dem Unterschiede, dass die spaltende Wirkung der Säuren viel weiter geht; bei den Alkalien hört dagegen die Spaltung auf der ersten Stufe auf. Kalilauge kann jedoch, obgleich nur sehr langsam, auch die weitere Spaltung hervorrufen, wie folgender Versuch zeigt.

10 g bester Reisstärke wurden mit 100 ccm Wasser zerrieben, 10 Tropfen 10-proc. Kalilauge zugesetzt und unter Ersetzen des verdampfenden Wassers 4½ Stunden gekocht. Die erhaltene Lösung reducirte schwach, aber deutlich Fehling'sches Reagens, was beweist, dass sich weitere Spaltungsproducte der Stärke gebildet hatten.

So viel es mir bekannt ist, ist dies die erste Beobachtung einer katalytisch spaltenden Wirkung von verdünnten Alkalien auf Stärke²⁾. In dem von Bülow³⁾ angegebenen Verfahren zur Darstellung der löslichen Stärke wurde starke, concentrirte Kalilauge angewendet, sodass man die Benutzung der Silberschalen nicht vermeiden konnte. Eine eingreifende chemische Wirkung der concentrirten Kalilauge ist sehr wahrscheinlich, und diese Darstellungsmethode

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 285.

²⁾ Auch auf Inulin und Saccharose wirkt verdünnte Kalilauge spaltend, wie es aus meinen Versuchen zu folgen scheint.

³⁾ Pflüg. Arch. 62, 131.

wurde von solchem Standpunkte aus aufgefasst. Wir haben in unserem Falle es offenbar mit der katalytisch-spaltenden Wirkung von sehr verdünnter Kalilauge zu thun.

Es ist wahrscheinlich, dass auch die Ueberführung des Glykogens in Lösung, bei welcher man zerkleinerte Leber mit Kalilauge erwärmt, auf einer Spaltung beruht. Das Experiment wird diese Frage entscheiden.

Wir wissen, dass die hydrolytische Wirkung, welche das Wasser besonders bei den höheren Temperaturen ausübt, von der Anwesenheit im Wasser der freien Wasserstoff-Ionen und Hydroxyl-Ionen abhängig ist. Die ausgezeichnete hydrolytische Wirkung der verdünnten Säuren hängt von der Anwesenheit grosser Mengen freier Wasserstoff-Ionen, diejenige der verdünnten Alkalien von freien Hydroxyl-Ionen ab.

Hydrolytische Prozesse, welche unter der Wirkung von Fermenten verlaufen, kann man in zwei Hauptgruppen theilen. Zur ersten Gruppe gehören diejenigen, welche durch Zusatz von freien Wasserstoff-Ionen, zur zweiten dagegen diejenigen, welche durch Zusatz von freien Hydroxyl-Ionen beschleunigt werden. Die ersten sind die häufigsten; als Beispiel kann die Pepsinwirkung dienen. Als Beispiel der fermentativen Prozesse letzterer Art dient die Wirkung von Trypsin. Pepsin und Trypsin spalten die Eiweissstoffe; in einem Falle geht aber die Spaltung viel weiter, als in dem anderen. Aehnliches Verhalten haben wir in dem vorliegenden Falle. Stärke wird durch Diastase und verdünnte Säuren viel weiter gespalten, als durch die verdünnten Alkalien.

Es wäre interessant, wenn sich in den Pflanzen Fermente¹⁾ fänden, welche die Spaltung der Stärke in alkalischer Lösung nur bis zur löslichen Stärke zu bringen vermöchten. Man würde dann auch diesen Process zur zweiten Gruppe der hydrolytisch-fermentativen Spaltungen zu rechnen haben²⁾.

Zürich, Laboratorium von Prof. Dr. Ernst Schulze.

¹⁾ Das Wort »Ferment« gebrauchen wir in derselben Bedeutung wie das Wort »Enzym«, weil eigentlich nur Enzyme directe Fermente sind, dagegen sind die organisirten Zellen nur die Erzeuger der chemischen Fermente.

²⁾ J. Dufour (Bot. Jahresber. 1886, S. 28) hat in mehreren Pflanzen eine lösliche Verbindung gefunden, die mit Jod blau gefärbt wird und die er für lösliche Stärke erklärt.