

Über das Verhalten des Stärkekorns beim Erhitzen.

I. Abhandlung.

Von **Stanislaus Schubert.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Seit geraumer Zeit mit dem Studium der Verhältnisse beschäftigt, welche zur Bildung der sogenannten „löslichen Stärke“ führen, kann ich heute eine Anzahl von gut begründeten Thatsachen zur Veröffentlichung bringen, welche die Grundlage für andere, ziemlich weit gediehene Untersuchungen bilden, so zwar, dass die vorliegenden Mittheilungen als Einleitung für weitere, andere, angesehen werden können.

Die ersten grundlegenden Untersuchungen über das Verhalten des Stärkemehles beim Erhitzen fallen in das zweite Decennium dieses Jahrhunderts. Nachdem im Jahre 1811 Vauquelin entdeckt hatte, dass die Stärke im gerösteten Zustande sich in eine in Wasser mehr oder weniger lösliche Substanz verwandle, die in ihren physikalischen Eigenschaften vielfach mit dem arabischen Gummi übereinstimmt, erkannte Döbereiner, dass die grössere oder geringere Löslichkeit des erhitzten Stärkemehles von der höheren oder niederen Temperatur während des Röstprocesses abhängt, und Payen ermittelte (1834), dass bei 200—210° erhitztes Stärkemehl den Höhepunkt seiner Löslichkeit erreiche. Die Untersuchungen der französischen Chemiker Couverchel (1821) und Robiquet (1822) hatten vorzüglich das Studium des „Stärkemehlgummi“ und seiner Eigenschaften zum Gegenstande, während Raspail (1825) auf Grund seiner beim Rösten von Stärke gemachten Wahrnehmungen die erste Erklärung (seit Leuwenhoek 1716) über die Zusammensetzung des Stärkekorns zu geben versuchte. Raspail's Ansicht, dass die Stärkekörner aus einer unlöslichen „Hülle“ und einer Art in Wasser löslichen „Gummi“ beständen, wurde durch

die Untersuchungen von Payen und Persoz, sowie durch die werthvollen Arbeiten von Fritsche, Schleiden und Mohl widerlegt, nachdem bereits 1826 Lassaigue darauf aufmerksam gemacht hatte, dass Stärkemehl kein Gummi enthalte, weil es beim Erhitzen mit Salpetersäure nicht wie dieses Schleimsäure, sondern Oxalsäure liefere, und nachdem auch Guibourt (1829) erkannt hatte, dass die Verschiedenheit in der Structur der Stärkekörner durch den verschiedenen Aggregatzustand einer und derselben Substanz bedingt sei. Diese Ansichten, namentlich aber Fritsche's bekannte Lehre über die Zusammensetzung des Stärkekorns (Pogg. Ann. 32, 129) bildeten die Grundlage zu C. Nägeli's ausführlichen Untersuchungen über die Morphologie der Stärkekörner („Die Stärkekörner“, Zürich 1858).

Über eine Art löslicher Stärke, die beim Erhitzen von Stärkekleister, sowie beim Rösten gewöhnlicher Stärke der Bildung des Dextrins vorangeht, berichtete Caventou (1826). Jacquelin¹ (1840) und später Maschke.² Hieher gehören auch die von Kabsch³ und Zulkowsky⁴ gemachten Beobachtungen, dass Stärke von heissem Glycerin gelöst und hiebei in die lösliche Modification übergeführt werde.

Das in der That merkwürdige Verhalten der Stärke beim Erhitzen in Glycerin, namentlich aber die Thatsache, dass dieselbe hiebei ohne Bildung von Dextrin in den löslichen Zustand übergeführt wird, liess mir zunächst die Klärung derjenigen Verhältnisse wichtig erscheinen, unter welchen die Veränderungen der Stärke beim Erhitzen stattfinden. Bei den Experimenten, die ich in dieser Richtung unternommen habe, liess ich mich von dem Gedanken leiten, dass in den obigen Fällen das Glycerin die Rolle eines Temperaturregulators spielt, dass hingegen das relativ frühe Auftreten des Dextrins beim Erhitzen der Stärke für sich zum Theil auf eine ungleichmässige Einwirkung der Hitze zurückzuführen sei. Inwieweit diese Voraussetzung Bestätigung fand, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

¹ Ann. chim. phys. 2. LXXIII, S. 167.

² Journal f. prakt. Chemie 61, S. 1.

³ Zeitschr. f. anal. Chemie II, S. 216.

⁴ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXII, Bd. 1875, Berliner Ber. 13. Jahrg.. S. 1395.

Die diesbezüglichen Versuche wurden durchwegs mit einer gut gereinigten Kartoffelstärke vorgenommen. Die Reinigung geschah auf die von Brown und Heron (Lieb. Ann. 199, S. 172) beschriebene Weise. Die gesiebte Stärke wurde zuerst in Wasser gewaschen, hierauf nacheinander mit sehr verdünnten Lösungen von Kalihydrat und einprocentiger Salzsäure behandelt, von letzterer durch nochmaliges Waschen in Wasser vollständig befreit und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

Beim Erhitzen der einzelnen Proben bediente ich mich nach verschiedenen, wenig befriedigenden Versuchen, mit Vortheil des von L. Meyer beschriebenen Luftbades. Dasselbe ermöglicht in sehr befriedigender Weise sowohl ein allmähiges und gleichmässiges Ansteigen der Temperatur, als auch das rasche Einstellen der Proben in den vorher auf einen bestimmten und constant bleibenden Hitzegrad gebrachten Raum.

Hiebei wurde, um ein möglichst gleichmässiges Erhitzen des Stärkekornes zu erzielen, jede Probe leicht zerrieben und durch ein feines Sieb auf ein rundes Eisenblech mit sehr niederem Seitenrande in der Dicke von 1—2 Mm. ganz locker aufgestreut.

Die einzelnen Stärkemengen, die auf diese Weise zur Verwendung kamen, betragen, je nach Bedarf, 40—60 Grm.

Durch genaues Einhalten der eben beschriebenen Vorsichtsmassregeln verhinderte ich — wenigstens theilweise — die Bildung verschiedener Nebenproducte, sowie auch ein zu frühes Bräunen der erhitzten Stärkemengen.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich, an Bekanntes anknüpfend, systematisch vorgegangen und bildeten den Ausgangspunkt derselben die von C. Nägeli beobachteten Veränderungen des erhitzten Stärkekorns bei Zutritt von Wasser.

Als erstes Merkmal der an dem erwähnten Korne wahrnehmbaren Veränderung ist die im Kerne auftretende Gasblase zu betrachten, die bereits bei 134° bemerkbar wird, anfänglich klein und leicht löslich ist, bei zunehmender Temperatur jedoch immer mehr und mehr an Ausdehnung gewinnt und dann um so unlöslicher wird. Die nächstfolgende Erscheinung bildet das deutliche Hervortreten der Schichtung, das Verschwinden der Gasblase durch Absorption und die Auflösung der weicheren Schichten.

Die ganzen Veränderungen kennzeichnet Nägeli in treffender Weise mit folgenden Worten: „Wenn die Stärkekörner im lufttrockenen Zustande geröstet werden, so verwandeln sich zuerst die weichen (wasserreichen) Partien in Dextrin und werden dann in Berührung mit Wasser aufgelöst, indess die übrigen Theile aufquellen. Es verschwindet daher immer zuerst der Kern mit den innersten Schichten, darauf zuweilen die übrigen weichen Schichten, so dass die dichten mehr oder weniger von einander getrennt zurückbleiben („Die Stärkekörner“, S. 92).

Und Ähnliches sagt derselbe Forscher auf Seite 95: „An einer Reihe von Körnern, welche die Einwirkung der Hitze in ungleichem Grade erfahren haben, sieht man, dass zuerst der Kern mit den nächsten Schichten, darauf die wasserreichen röthlichen Schichten im ganzen Korn aufgelöst werden.“

Diese auf Grund genauer Beobachtungen gegebene Darstellung kann nun leicht dahin verstanden werden, dass die Formveränderungen des lufttrockenen Stärkekorns beim Erhitzen in erster Linie von dem Wassergehalte der Schichten abhängen; mehrere Versuche, die von mir mit vollkommen trockener Stärke angestellt wurden, beweisen jedoch, dass das wasserlose Korn genau dieselben Veränderungen erleidet. Einer dieser Versuche ist im Nachstehenden beschrieben:

Eine Probe von circa 40 Grm. wurde einige Tage hindurch im Vacuum über Schwefelsäure zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 50° und schliesslich bei 100° im Wasserbade vollständig getrocknet und sodann in das auf 160° angeheizte Luftbad gestellt. Die Temperatur wurde geraume Zeit auf diesem Punkt erhalten und allmählig gesteigert. Nachfolgendes enthält die genauen, auf den Fortgang des Experimentes bezüglichen Daten, sowie die gemachten Wahrnehmungen in übersichtlicher Zusammenstellung:

Nr.	Zeitdauer	Temperatur	Lösungen, durch Auslaugen der Röstproducte mit kaltem Wasser erzeugt	
			werden verändert durch:	Lösungen der Gesamtmenge in heissem Wasser
I.	Nach 1 St.	bei 160°	{ Jod: Blau. { Alkohol: Ganz unbedeutende Trübung.	Lösungen der Gesamtmenge in heissem Wasser verändert durch:
II.	1 St. später	" 160°	{ Jod: Rosa, blau, blauviolett. { Alkohol: Geringe Trübung.	
III.	1 "	" 160°	{ Jod: Rosa, blau, blauviolett. { Alkohol: Deutliche Trübung.	
IV.	1 "	" 170°	{ Jod: Rosa, blau, blauviolett. { Alkohol: Geringer Niederschlag.	
V.	1/4 "	bei 180—190°	{ Jod: Rosa, blau, blauviolett. { Alkohol: Deutlicher Niederschlag.	
VI.	3/4 "	" 180—190°	{ Jod: Rosa, blau, blauviolett. { Alkohol: Bedeutender Niederschlag.	
VII.	1/2 "	" 190—200°	{ Jod: Rosa, blauviolett, rothviolett. { Alkohol: (Die Substanz löst sich fast gänzlich in kaltem Wasser.)	
VIII.	1 "	" 200—210°	{ Jod:	
IX.	1/2 "	" 210—220°	{ Jod:	
X.	1/2 "	" 210—230°	{ Jod:	

Lösungen der Gesamtmenge in kaltem Wasser werden verändert durch:

- Röthlich, rothviolett, weinroth.
- Roth, dunkelroth.
- Bräunlich, dunkelroth, braun.

VIII färbt sich erst nach längerem Behandeln mit Jod und gibt mit verdünnter Gerbsäurelösung keinen Niederschlag mehr.

Dieser Versuch wurde mit einer und derselben Stärkemenge ausgeführt. Um bei den Jodreactionen und der Erzeugung der Alkoholniederschläge eine gewisse Gleichmässigkeit zu erzielen, wurden stets gleiche Gewichtsmengen des Röstproductes mit gleichen Wassermengen behandelt. Bei den Jodreactionen, die mit festem Jod ausgeführt wurden, sind die aufeinanderfolgenden Farbentöne angegeben. Das Auftreten der rothen Farbe vor der blauen und violetten, eine Erscheinung, die bei anderen Gelegenheiten bereits von Griessmayer¹ und ebenso von Brücke² beobachtet wurde, lässt sich nach W. Nägeli's³ und Br. Brukner's⁴ Angaben einfach dahin erklären, dass die violetten Töne, mit denen wir es in vorliegendem Falle fast durchwegs zu thun haben, in sehr grosser Verdünnung betrachtet, mehr roth oder rosa, im concentrirten Zustande jedoch mehr blau erscheinen.

Die Reactionen mit Jod, Alkohol und Gerbsäure wurden vorgenommen, um beiläufig zu zeigen, wie weit neben der physikalischen Veränderung der Stärke auch die chemische vorgeschritten ist.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Besichtigung waren in Kurzem folgende:

Anfangs (bei I, II und III) bilden sich im Centrum die bekannten kleinen Gasblasen, an deren Stelle in dem Masse, als sie absorbirt werden, eine röthlich erscheinende Flüssigkeit tritt.

¹ Ann. Chem. Pharm. 160, S. 40: Beim Stehen von Stärkekleister an der Luft bildet sich ein Dextrin, welches mit Jod roth gefärbt wird und zu demselben eine grössere Verwandtschaft besitzen soll als die Granulose. Griessmayer stützt sich hiebei auf die Thatsache, dass geringe Jodmengen im Stärkekleister keine blaue, sondern eine röthliche Färbung hervorrufen.

² Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 65. Bd., 3. Abth. Brücke gibt hier an, dass ein Malzauszug, der durch Jod roth tingirt wird, mit frischem Stärkekleister gemischt, sich auf Zusatz von Jod zuerst roth und erst nachher mehr blau färbe. Diese Erscheinung ist zwar richtig, Brücke's Annahme jedoch, das Auftreten der rothen Farbe vor der blauen sei dem sich mit Jod rothfärbenden „Erythramylum“ zuzuschreiben, welches das Jod stärker anziehe als Granulose, bereits vielfach widerlegt.

³ „Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe“ S. 43.

⁴ Monatshefte f. Chemie, IV. Bd., Jahrg. 1883, S. 910.

Bei 170° werden die Gasblasen grösser und erhalten einen gabeligen oder mehrere radial verlaufende Risse, die im Kerne ihren Convergenzpunkt haben. Gleichzeitig zeigen die Körner ein deutliches Hervortreten sämtlicher Schichten, die durch rothe Säume in besondere Gruppen gesondert erscheinen. Dieselben Erscheinungen, nur noch deutlicher, treten bei Nr. V auf, die markanteste und besonders charakteristische Veränderung erleidet das Korn jedoch erst nach weiterem $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen auf 180—190°. Die mitunter ausnehmend zart gezeichnete Schichtung differenzirt sich in einer Weise, als ob das Korn aus Schalen zusammengesetzt wäre, die durch Verlust einer Zwischensubstanz den gegenseitigen Zusammenhang mehr oder weniger eingebüsst haben. Dieselbe Erscheinung kann man bereits bei V beobachten, wenn man die Körnchen auf dem Objectträger nach und nach schwach erwärmt. Die einzelnen Schichten trennen sich mehr oder weniger von einander und bleiben mitunter ganz isolirt bis zum Eintritt der Lösung sichtbar. Diese Veränderungen sind demnach dem in heissem Wasser löslichen Korn eigen. Die nebenbei beobachtete Quellung trifft, wie bereits Nägeli ausführlich berichtet, die Schichten an der Peripherie, zumeist aber die Schichten am Kernende, so dass dieselben den stark ausgehöhlten Kern mitunter kuppelförmig überwölben.

Bei einem zweiten Versuche unterwarf ich sowohl lufttrockene als auch völlig entwässerte Stärke gleichzeitig einer höheren Temperatur (190°), konnte aber keinen wesentlichen Unterschied in der Structur der Körner beobachten, wobei ich gänzlich von der Verschiedenheit der Körner im chemischen Verhalten abstrahire. Um in diesem Falle bei beiderlei Substanzen unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde eine auf die früher angegebene Weise (schliesslich bei 120°) getrocknete Stärkemenge in gleiche Hälften getheilt, von denen eine bis zum Versuche über Schwefelsäure aufbewahrt, die andere hingegen durch längeres Stehen an der Luft mit Wasserdämpfen geschwängert wurde.

Bei einem dritten Versuche erhitze ich plötzlich eine mit Wasser derart imbibirte Stärke, dass sofortige Verkleisterung eintrat und die zusammengebackene Masse sich anscheinend trocken präsentirte. Gepulvert und abermals höheren Temperatur-

graden (210°) ausgesetzt, liess die Probe in dem Masse, als das noch vorhandene Wasser verloren ging, die charakteristische Schichtung und Structur der vorher völlig deformirten Stärkekörner erkennen.

Ganz eigenthümlich verhält sich die Stärke beim Erhitzen in Glycerin.¹ Das Korn zeigt hiebei dieselben Quellungserscheinungen, wie sie schon Payen² von dem in Wasser erhitzten Korn beschrieben hat. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Stärkekörner als deformirte weiche Ballen und lassen keinerlei Schichtung und Differenzirung beobachten; dieselben scheinen sich vielmehr zuerst zu verkleistern und gehen nach und nach in Lösung über, wobei die Hüllen der Einwirkung der Hitze am längsten widerstehen. Nach allen, insbesondere aber den mikroskopischen Beobachtungen spielt hier das Glycerin die Rolle eines Temperaturregulators, während es gleichzeitig die physikalischen Unterschiede der abwechselnden Schichten aufhebt. Die nach Zulkowsky's Vorschrift bereitete lösliche Stärke ist fast völlig frei von Dextrin und besitzt daher ein bedeutendes Rotationsvermögen.³ Da im vorliegenden Falle nach Zulkowsky's Angaben die Stärke relativ sehr hohen Temperaturen, schliesslich eine halbe Stunde hindurch einer solchen von 190° C. ausgesetzt bleiben muss, ehe sie vollständig in die lösliche Modification übergeht, so erscheint hiebei der Umstand, dass die Bildung des Dextrins so lange hintangehalten wird, um so bemerkenswerther, als Stärke beim Erhitzen für sich unter sonst gleichen Bedingungen bereits beträchtliche Mengen von Dextrin aufweist. Dass die Bildung des letzteren von der Höhe der Temperatur und der Dauer des Erhitzens, ferner von dem Wassergehalte des Korns abhängig sei, zeigte bereits Payen; aus dem Verhalten der Stärke gegen heisses Glycerin lässt sich jedoch schliessen, dass die Bildung von Dextrin beim Erhitzen der Stärke für sich auch durch das differente Verhalten der einzelnen Schichten innerhalb

¹ Siehe Zulkowsky, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 72. Bd., 1875.

² Chimie industrielle von Stohmann und Engler.

³ $\alpha(j) = 206 \cdot 8^{\circ}$ (Zulkowsky)

$\alpha(j) = 209 \cdot 3^{\circ}$ (Schubert), nach halbständigem Kochen der Lösung.

des Korns beeinflusst werde. Die späteren Mittheilungen werden dies beleuchten. — Fassen wir die gewonnenen Beobachtungsergebnisse zusammen, so ergibt sich die Thatsache, dass die beschriebenen Form- und Structurveränderungen, namentlich das Hervortreten der Schichtung durch den Wassergehalt des lufttrockenen Korns nicht ausschliesslich bedingt werden, vielmehr einzig und allein in dem differenten physikalischen oder auch chemischen Verhalten einzelner Schichten zu finden sind. (Siehe Wiesner's „Elemente der wissenschaftlichen Botanik“ 1. Bd., Seite 260 und 261.) Durch die Einwirkung der Hitze tritt diese Differenz nur noch prägnanter hervor, indem einzelne Schichten mehr oder weniger angegriffen werden, so dass bei nachherigem Zutritt von Wasser durch theilweise Auslaugung bestimmter Schichtenreihen und dementsprechend durch verschiedene Einlagerung der Wassermoleküle jene Erscheinungen zu Tage treten. Die einfachste Erklärung für diese Thatsache bleibt allerdings die, dass die weichen Schichten, als die am wenigsten widerstandsfähigen, zunächst angegriffen und nachher ausgelaugt werden, während die dichteren der Einwirkung länger widerstehen; ich glaube jedoch, diese Erklärung näher präcisiren zu können, wenn ich behaupte, dass das erhitzte Korn beim nachherigen Behandeln mit Wasser ähnliche Veränderungen erleidet, wie beim Behandeln mit Speichel oder mit Chromsäure. In der That stimmen meine, an dem durch Wärme veränderten Korne gemachten Beobachtungen mit den von Weiss und Wiesner¹ für die andersartigen Veränderungen beschriebenen in einer Weise überein, dass ich nicht umhin kann, zu behaupten, das Stärkekorn erleide bei höheren Temperaturen eine derartige Umwandlung, dass zunächst die Granulose oder, besser gesagt, die granulose Schichten in lösliche Stärke und Dextrin übergehen, während die Hauptmasse der Cellulose oder die cellulosereichen Schichten diese Umänderung erst später erleiden. (Letzteres geschähe in unserem Falle bei Nr. VIII des ersten Versuches.) Das Folgende wird diese Anschauung rechtfertigen:

Behandelt man das erhitzte, stark geschichtete, im heissen Wasser lösliche Korn längere Zeit hindurch mit Wasser von

¹ Botan. Zeitung 1866, S. 97.

gewöhnlicher Temperatur, so geht zunächst der in lösliche Stärke und Dextrin umgewandelte Theil der Granulose in Lösung, während ein organisirter Rest des Stärkekorns zurückbleibt, der mehr oder weniger die Form und Structur des ursprünglichen Korns beibehalten hat, und von dem man annehmen kann, dass er frei von leicht löslichen Dextrinen sei. Dieser „Rest“ weist in den einzelnen Körnern, je nach den Hitzegraden, denen die Stärke ausgesetzt war, grössere oder geringere Mengen intact gebliebener Granulose auf und das Korn erscheint um so deutlicher geschichtet, je mehr es an Masse verloren hat. Die Granulose des „Restes“ lässt sich aus den Körnern noch weiterhin auslaugen und scheint überhaupt derart modificirt zu sein, dass sie chemischen Veränderungen leicht unterworfen ist. Behandelt man nämlich den „Rest“ von Neuem mit rasch wechselnden Wassermengen, so färbt sich das anfangs blauviolette Korn bald rothviolett, nach einigen Tagen nur mehr roth, endlich schwach röthlich oder braungelb. Die Körner geben hiebei an das Wasser den grössten Theil der noch vorhandenen Granulose ab, verlieren demnach bedeutend an Masse, nicht aber an Volum, behalten ihre Structur bei und bestehen wenigstens der Hauptmasse nach nur noch aus Cellulose. Es verhalten sich demnach die Körner des „Restes“ bei diesem Waschprocess ähnlich solchen Stärkekörnern, deren äussere Schichten (Hüllen) durch Zerreiben und Zerschneiden verletzt wurden,¹ nur geht in unserem Falle die Granulose rascher und leichter in das umgebende Wasser über. Die so ausgelaugten Körner färben sich auf Zusatz von Schwefelsäure und Jod blau oder zum mindesten blauviolett, wobei die einzelnen Schichten stark aufquellen und sich von einander lösen. Beim stärkeren Erwärmen der Körner mit einem Tropfen Wasser am Objectträger tritt, selbst auf Zusatz neuer Jodmengen, tiefblaue Färbung ein. Bringt man in ein Probirgläschen eine kleine Menge der ausgelaugten Körner in Wasser suspendirt und behandelt sie mit Jod, so tritt braunrothe, eventuell eine braungelbe Färbung ein; kocht man nun in einem zweiten Gläschen eine gleiche Menge derselben, so tingirt sich die erkaltete Lösung mit

¹ Jessen, Pogg. Ann. Phys. Chem. 106, S. 497 und Delffs, ebendasselbst, 109, S. 648.

Jod tiefblau oder mindestens blauviolett. Dass die Stärkesubstanz durch Auflockerung oder Desaggregation die Befähigung erhält, mit Jod einen etwas reineren Farbenton anzunehmen, bewies bereits C. Nägeli¹ und in jüngster Zeit zeigte Brukner², dass gewisse violettfärbende Modificationen der Stärke beim Kochen in die blaufärbende übergeführt werden. Auf diese Thatsachen sind wohl zum Theil die Farbenveränderungen im vorliegenden Falle zurückzuführen, hiebei bleibt aber keineswegs ausgeschlossen, dass die in den Körnern des Restes vorhandene Cellulose beim Kochen mit Wasser in lösliche Stärke übergeht und zum Auftreten der tiefblauen Farbentöne mit Veranlassung gibt.

Wenn aus dem oben Gesagten auch klar erhellt, dass in den Körnern des „Restes“ der weitaus grösste Theil der Cellulose intact geblieben ist, so bedarf die weitere Behauptung, dass die Granulose des erhitzten Stärkekorns, insoweit sie nicht in Dextrin verwandelt wurde, derartig modificirt wird, dass sie chemischen Veränderungen leicht unterworfen ist, einer näheren Begründung. Lässt man nämlich den „Rest“ mit Wasser von 30—40° unter Luftabschluss längere Zeit in Berührung, so tritt eine rasche Veränderung der Körner ein. Dieselben färben sich schon nach kurzer Zeit nur mehr roth, während die darüber stehende klare Flüssigkeit Fehling'sche Lösung stark reducirt. Die Granulose geht hier in Dextrin und Zucker über.

Da ich die ausgelaugten Körner des „Restes“ zum Ausgangspunkt weiterer Studien zu nehmen beabsichtige, schien es mir von Interesse zu sein, diesen Körper auf sein Verhalten gegen das polarisirte Licht zu prüfen. Zur Gewinnung des erwähnten Productes in grösserem Massstabe verfährt man zweckmässig folgendermassen:

Reine Kartoffelstärke wird derart erhitzt, dass sie sich zwar vollständig in heissem, jedoch nur zum Theil in kaltem Wasser löst. Es bleibt nach dem vollständigen Auslaugen des Röstproductes mit kaltem Wasser ein Rückstand, der vielfach als unveränderte Stärke oder als intact gebliebene Stärkehüllen etc. angesehen wird und der sich auch im rohen Handelsdextrin

¹ Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch., Jahrg. 1862.

² Monatshefte f. Chemie, IV. Bd., 1883, S. 910.

vorfindet.¹ Dieser im heissen Wasser leicht lösliche, noch organisirte „Rest“ des Stärkekorns zeigt je nach dem Temperaturgrade, bei welchem er erzeugt wurde, ein verschiedenes Drehungsvermögen, welches bisweilen dem der „löslichen Stärke“ nahekommt. Die Darstellung in grösseren Mengen gelingt um so leichter, je relativ geringeren Hitzegraden die Stärke ausgesetzt war. Einige Mühe bereitet nur das Reinigen des Rückstandes von den Dextrinen. Hierbei kamen in der Regel 60—100 Grm. der gerösteten Stärke zur Anwendung, welche in kleinen Portionen mit grösseren Wassermengen zerrieben und in ein hohes, circa 2 Lit. fassendes Schüttelglas gegossen wurde. Das letztere wurde hierauf mit Wasser nahezu vollgefüllt, der Inhalt tüchtig durchgeschüttelt und dann einige Zeit ruhig stehen gelassen. Der unlösliche Rückstand setzt sich anfangs etwas langsamer ab und die über demselben stehende dextrinhaltige Flüssigkeit erscheint stark getrübt. Dieselbe wird trotzdem abgegossen und der Bodensatz wiederholt mit frischen Wassermengen behandelt. Bei schwach gerösteten Producten geht der Waschprocess ziemlich rasch von Statten. Die Stärkekörner, die in diesem Falle nur wenig an Masse verloren haben, setzen sich leicht ab und zeigen bereits nach dem ersten Decantiren eine rein weisse Farbe. Stärker geröstete Stärke lässt sich jedoch nur schwierig von den löslichen Bestandtheilen rein waschen und verliert ihre gelbe oder braune Färbung erst auf Zusatz einiger Tropfen von Chlorwasser, das man den ersten Waschwässern zusetzt. Der Waschprocess kann als beendet angesehen werden, wenn die Waschwässer mit Jod keine Färbung mehr geben und wenn eine kleine Probe der heissbereiteten (verdünnten) Stärkelösung mit Fehling'scher Flüssigkeit keine Reductionerscheinung zeigt. Nach dem letzten Decantiren setzt man zu dem Rückstande eine kleine Menge starken Alkohols, filtrirt durch ein Leinwandfilter mit Hilfe einer Wasserluftpumpe und wäscht ein- oder zweimal mit Weingeist nach. Die Gegenwart von Alkohol erleichtert das Filtriren und verhindert ein Zusammensintern des Präparates beim Trocknen. Letzteres kann entweder bei gewöhnlicher

¹ Siehe Schwachhöfer's „Technologie der Wärme, des Wassers und der Kohlenhydrate“, Wien 1883, S. 610.

Temperatur an der Luft oder in mässig geheiztem Luftbade am Filter vorgenommen werden.

Das auf diese Weise dargestellte Product stellt ein feines, rein weisses Pulver vor, welches äusserlich von gewöhnlicher Stärke nicht zu unterscheiden ist. In Wasser suspendirt und so mit Jod behandelt, färbt sich dasselbe anfangs blau, bei anhaltendem Jodiren blauviolett. Dieselben Farbenerscheinungen treten zu Tage, wenn man einzelne Körnchen während der Behandlung mit Jod unter dem Mikroskop betrachtet. Anfangs erscheinen dieselben blau, später violett, schliesslich aber dunkelrothviolett bis braun. Beim allmäligen Erhitzen in Wasser liefert das Product farblose, schwach opalisirende Lösungen, gerinnt aber, wenn es in grösseren Portionen gleich in kochendes Wasser eingetragen wird, zu hyalinen, unlöslichen Klümpchen. Die Lösungen hinterlassen beim Eindampfen einen farblosen, durchsichtigen, harten und spröden Rückstand, welcher in kochendem Wasser noch immer löslich ist.

Concentrirte wässrige Lösungen bleiben längere Zeit hindurch ungetrübt. Alkohol, Kalk- und Barytwasser, Gerbsäure und Bleiessig erzeugen in derselben weisse voluminöse Niederschläge.¹ Mit Jod färben sich die wässrigen Lösungen prachtvoll blau und erst auf Zusatz grösserer Jodmengen blauviolett. Fehling'sche Flüssigkeit bewirkt in verdünnten Lösungen in der Regel keine Veränderung, in concentrirten eine grüne Trübung mit einer ganz unbedeutenden Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat. Bei längerem Stehen an der Luft wird die grün gefärbte Flüssigkeit wieder blau und vollkommen klar.

Der Drehungswinkel der wässrigen Lösungen ist von der Darstellungsweise der festen Substanz abhängig und nähert sich bisweilen dem einer gekochten Kleisterlösung.

Im Nachfolgenden sind die Werthe für das optische Verhalten solcher Lösungen angegeben, die durch eine halbe Stunde gekocht wurden. Da diese Lösungen von Substanzen stammen, die bei verschiedenen Temperaturen zur Bildung kamen, so geht

¹ Die mit Alkohol erzeugten Niederschläge repräsentiren nach dem Filtriren und Absaugen eine schneeweisse Masse, die Zulkowsky's löslicher Stärke gleicht und wie diese in kaltem Wasser löslich ist.

jeder Zahl für den Drehungswinkel die genaue Angabe aller Entstehungsbedingungen der genannten Substanz und das Verhalten der Lösungen gegen die Fehling'sche Flüssigkeit voraus.

I. Die zur Darstellung der löslichen Modification verwendete Stärke wurde im lufttrockenen Zustande durch $1\frac{3}{4}$ Stunden bei 188° C. erhitzt. Das Röstproduct hatte einen deutlichen Stich ins Gelbe. Das ausgelaugte Korn erschien, unter dem Mikroskop besehen, sehr deutlich geschichtet, gequollen und am Kernende aufgebrochen und theilweise aufgelöst. Heissbereitete, verdünnte Lösungen des ausgelaugten Restes gaben beim Kochen mit Fehling'scher Flüssigkeit keine Farbenänderung, concentrirte Lösungen erlitten grüne Trübungen.

$[\alpha]_j = 203 \cdot 3^\circ$ für 1·6042 Grm. fester Substanz in 100 CC. der Lösung.

II. Die Stärke wurde im lufttrockenen Zustande durch $\frac{3}{4}$ Stunden bei 188° erhitzt. Das Röstproduct hatte einen schwachen Stich ins Gelbe. Die ausgelaugten Körner erschienen weniger deutlich geschichtet, ihre Form fast durchwegs vollkommen erhalten. Heissbereitete Lösungen erlitten mit Fehling'scher Flüssigkeit nur in stark concentrirtem Zustande vorübergehende grüne Trübungen.

$[\alpha]_j = 197 \cdot 1^\circ$ für 3·3846 Grm. fester Substanz in 100 CC. der Lösung.

III. Nicht gereinigte lufttrockene Stärke wurde durch $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 190° erhitzt. Das Röstproduct war gelbbraun. Die heissbereiteten Lösungen des ausgelaugten Restes erlitten mit Fehling'scher Flüssigkeit schwache Reductionen.

$[\alpha]_j = 195 \cdot 4^\circ$ für 2·208 Grm. fester Substanz in 100 CC. der Lösung.

IV. Die Stärke wurde allmähig bis auf 190° erhitzt und bei dieser Temperatur $\frac{3}{4}$ Stunden hindurch gelassen. Das Röstproduct war gelbbraun gefärbt. Fehling'sche Flüssigkeit bewirkte in den Lösungen des „Restes“ starke grüne Trübungen, verbunden mit einer geringen Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat.

$[\alpha]_j = 196 \cdot 4^\circ$ für 4·349 Grm. fester Substanz in 100 CC. der Lösung.

V. Lufttrockene Stärke wurde 1 Stunde zwischen 190—210° und $\frac{1}{2}$ Stunde bei 210° erhitzt. Das Röstproduct war deutlich braun gefärbt. Die Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat nach dem Kochen mit Fehling'scher Lösung etwas deutlicher.

$[\alpha]_j = 193 \cdot 2^\circ$ für 2·1156 Grm. fester Substanz in 100 CC. Lösung.

Lösungen, die bloß durch Aufkochen des „Restes“ erzielt wurden, weisen ein geringeres Rotationsvermögen auf, so bei

$[\alpha]_j$

I. 188°, was eine Differenz von 15·3° ergibt, bei
 IV 181°, „ „ „ „ „ 15·4° ergibt.

Ähnliche Differenzen im Rotationsvermögen fanden Brown und Heron¹ bei Stärkekleisterlösungen, die ungleich lang gekocht wurden (Liebig's Ann. 199, S. 198).

Diese Forscher erklären das Wachsen des Rotationswinkels dahin, dass die Stärkecellulose beim Kochen sich in lösliche Stärke verwandle. Die Erklärung passt auch für den vorliegenden Fall und zwar umsomehr, da der ausgelaugte Rückstand der Röstproducte oder der „Rest“ verhältnissmässig viel von der intact gebliebenen Cellulose enthält.

Was nun die chemische Zusammensetzung des im heissen Wasser löslichen „Restes“ betrifft, so hat man es hier, wie bereits oben erwähnt wurde, offenbar mit keiner homogenen Substanz zu thun. Es geht dies einerseits aus dem verschiedenen optischen Verhalten, dann auch aus den bereits oben gemachten Angaben über die Jodreactionen hervor. Es ist mit Rücksicht auf die diesbezüglichen Beobachtungen kaum anzunehmen, dass der in kaltem Wasser unlösliche organisirte „Rest“ der Stärkekörner auch bloß aus Granulose und Cellulose bestehe, dass demnach auch die Solutionen in gewissem Sinne Stärkelösungen repräsentiren; es scheint mir vielmehr nicht unwahrscheinlich, dass dem „Reste“ ausser Granulose und Cellulose ein dextrinartiges Umwandlungsproduct der Stärke innewohne, welches Fehling'sche Lösung reducirt, sich mit Jod mehr roth färbt und Veränderungen durch

¹ Für 1 Grm. fester Substanz in 100 CC. des Kleisters:

$[\alpha]_j = 207 \cdot 3^\circ$ und nach halbständigem Kochen

$[\alpha]_j = 219 \cdot 5^\circ$ (Differenz 12·2).

Wasser leicht unterworfen ist. Ob dieser Körper nicht etwa mechanisch festgehaltenes Erythroextrin sei, vermag ich vorläufig nicht zu entscheiden. Reibt man anhaltend eine grössere Menge der Körner mit gestossenem Glase, so kann man durch wiederholte Behandlung mit kaltem Wasser — wobei eine Zersetzung oder Umsetzung ganz ausgeschlossen erscheint — den sich rothfärbenden Bestandtheil nicht entfernen, vielmehr färbt sich auf Jodzusatz der Rückstand immer mehr und mehr roth, während das Rotationsvermögen fast ungeändert bleibt.

So fand ich bei V für die ursprüngliche Substanz

$$[\alpha]_j = 193 \cdot 2^\circ$$

für das gewaschene Product

$$[\alpha]_j = 192 \cdot 4^\circ.$$

Dieses Verhalten gegen polarisirtes Licht spricht dafür, dass sowohl die intact gebliebene Granulose als auch das sich mit Jod rothfärbende Product bei obiger Behandlung in gleichem Masse aus den Körnern entfernt würde.

Lässt man hingegen, wie bereits oben erwähnt wurde, den „Rest“ längere Zeit mit Wasser in Berührung, so tritt eine rasche Veränderung desselben ein; die Körner färben sich mit Jod nur mehr braungelb oder röthlich und reduciren stark die Fehling'sche Lösung.

Da ich die Untersuchung dieser Substanz nicht als beendet betrachte, dieselbe vielmehr einem vergleichenden Studium unterziehen werde, so will ich vorläufig nur darauf hinweisen, dass der von mir dargestellte „Rest“ unter gewissen Verhältnissen bei längerer Berührung mit Wasser vielleicht eine ähnliche Modification erleidet, wie unverletzte Stärkekörner beim Behandeln mit Speichelpepsin, Diastase und verdünnten Säuren.
