

1. 0,6305 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,079 Wasser.
2. 0,536 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 180° 0,055 Wasser.
3. 0,481 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,277 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Wasser	12,1	12,6	12,1
		1	
Baryum	34,1	33,8	

Bleisalz. Es setzt sich auf Zusatz von Weingeist zur wässerigen Lösung in kleinen harten Warzen ab und ist noch leichter löslich als das Baryumsalz.

Da diese Säure aus beiden Monosulfosäuren gewonnen wird, so stehen aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden SO_3H an Stelle 2 und 3.

Greifswald, den 23. Mai 1874.

Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärke- gruppe;

von Dr. *Walter Nägeli*.

In einer unter diesem Titel erschienenen Abhandlung (Leipzig bei Engelmann) habe ich darzulegen gesucht, daß die Stärke, wie wir sie in den Stärkekörnern haben, aus einer Reihe von Modificationen bestehe, und daß sie durch eine weitere Reihe solcher Modificationen oder chemischer Verbindungen schliesslich in eine mit Jod sich gelb färbende Dextrinart übergeführt werden könne, welche endlich sich in Zucker verwandelt oder in zwei Zuckerarten spaltet. Ich gebe hier einen Umriss der hauptsächlichsten Thatsachen und

der Schlüsse, die sich mir aus diesen Thatsachen zu ergeben scheinen, indem ich, was die nähere Ausführung und Begründung und namentlich die Besprechung der Literatur betrifft, auf die ausführlichere Abhandlung verweise.

Wenn man Stärkemehl mit verschiedenen Agentien, insbesondere mit nicht allzu concentrirten mineralischen Säuren, in der Kälte behandelt, so wird bekanntlich der eine sich mit Jod blau färbende Theil oder, wie ich ihn der Kürze wegen nennen will, die „blaue“ Modification ausgezogen, indem sie zersetzt in Lösung gebracht wird, während der sich nicht oder gelb färbende, die „gelbe“ Modification, noch mit der Structur der ursprünglichen Körner ungelöst zurückbleibt. Die genannten beiden Modificationen nun sind nicht als scharf getrennte Theile in der Stärke enthalten; sie sind vielmehr durch Uebergänge verbunden, die sich mit Jod violett, roth, rothgelb färben.

Die „gelbe“ Modification ist die widerstandsfähigste im Stärkekorn. Sie ist in Wasser unlöslich und läßt sich auch beim Kochen mit solchem oder bei der Behandlung mit Säuren u. s. w. am schwierigsten verändern. Ja die extremste Form, welche den festeren Arten der Cellulose eng verwandt oder damit identisch zu sein scheint, ist fast unangreifbar. Selbst nach sehr lange fortgesetzter Einwirkung bleibt ein Theil der Substanz ungelöst. Geschah die Behandlung mit Säuren in der Kälte in der Art, wie ich es angegeben habe, so dafs die Körner nicht aufquellen, so erkennt man, dafs das ungelöst Zurückbleibende die äufsersten Theile, die „Hüllen“ der Stärkekörner sind, welche sich zuletzt wohl auch, wenngleich äufserst langsam, lösen werden.

Je mehr wir uns von diesem dichtesten Theil gegen den „blauen“ hinbewegen, um so leichter löslich und zersetzbar wird die Substanz. Entsprechend wächst zu gleicher Zeit auch die Verwandtschaft zu Jod. Ein Gemenge der verschie-

denen Modificationen, also z. B. Kartoffelstärke, färbt sich daher immer zuerst blau, indem die „blaue“ Substanz das Jod für sich in Anspruch nimmt. Tritt nun eine langsame Veränderung ein, so wird zuerst der „blaue“ Theil als der schwächste zersetzt und es wird nun die nächste Modification sichtbar, welche dann ihrerseits verschwindet, wodurch die folgende deutlich wird u. s. w. Dem entsprechend werden die mit kalter Säure behandelten Stärkekörner durch Jod anfangs blau, später violett, dann roth, schliesslich nur rothgelb und gelb gefärbt.

Wenn auch die Jodreaction nicht auf der Bildung von chemischen Verbindungen begründet ist, so ist sie immerhin von grossem Werth, da sie gewisse Eigenschaften der Substanz kund giebt. Sie scheint um so wichtiger zu sein, weil sie bei richtiger Ausführung, wie ich's angegeben, immer auch übereinstimmende und charakteristische Resultate liefert. Sie zeigt, dafs, je gröfser die Verwandtschaft einer Substanz zu Jod ist, aus um so verdünnteren Lösungen dasselbe von ihr aufgenommen wird, während eine Modification mit geringerer Verwandtschaft in derselben Lösung noch ungefärbt bleibt. In Folge dessen tritt auch die Entfärbung einer durch Jod gefärbten Substanz beim Erwärmen entsprechend dieser Verwandtschaft bei höherer oder niederer Temperatur ein. Wahrscheinlich kommt hinzu, dafs die Substanz auch eine um so gröfsere Menge von Jod aufzunehmen vermag, je gröfser die Verwandtschaft zu demselben ist. Nach Mafsgabe der letzteren haben ferner Jodverbindungen, welche die Färbung durch Jod immer modificiren, einen geringeren oder gröfseren Einfluss auf dieselbe, in der Art, dafs der durch reines Jod hervorgebrachte Farbenton durch Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure in der Richtung von Blau gegen Roth und Gelb um so stärker verändert wird, je geringer die Verwandtschaft der Substanz zu Jod ist. Endlich nähert sich die Farbe der mit

Jod imprägnirten Substanzen mit der zunehmenden Verwandtschaft immer mehr dem Blau. Den abnehmenden Verwandtschaftsgraden entspricht die Farbenreihe : blau, violett, roth, rothgelb, gelb. Demgemäß hat die „blaue“ Modification der Stärke die größte Verwandtschaft zu Jod. Keine sich violett, roth u. s. w. färbende Substanz besitzt eine größere.

Beim Kochen der Stärke mit Wasser oder bei der Behandlung von zerschnittenen Stärkekörnern mit kaltem Wasser in welchem Fall übrigens auch schwache Quellung eintritt, geht etwas Substanz in Lösung, wenn man die letztere nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch aufaßt, nämlich als eine mit unseren Hilfsmitteln klar aussehende Vertheilung, ohne daß damit nothwendig Diffusion durch organisirte Membranen verbunden wäre. Dabei gehen hauptsächlich die am meisten von Wasser durchdrungenen Theile des Kornes, die sogenannten „weichen“ Schichten, in Lösung. Da aber letztere sowohl von dem „blauen“ als von dem „gelben“ Theil enthalten, indem alle Modificationen überall im Korn innig gemengt sind, nur mit dem Unterschied, daß die weichen Theile mehr von der „blauen“, die dichten mehr von der „gelben“ in sich schliessen, so haben wir auch in unserer Lösung nicht bloß „blaue“, sondern auch „gelbe“ Substanz. Und zwar wird die letztere durch die erstere in Lösung gehalten. Verschwindet der „blaue“ Theil aus derselben, z. B. durch Zersetzung mittelst Fäulnißhefe (Stehenlassen der Lösung an der Luft), so fällt nun der andere heraus, während die Lösung klar bleibt, wenn man die Fäulniß ausschleift. Durch erneutes Kochen mit Wasser bildet sich aus der „gelben“ wieder eine gewisse Menge „blaue“ Modification, welche im Stande ist, auch von der „gelben“ unverändert mit in Lösung zu nehmen. Wird die Substanz rasch aus der Lösung ausgeschieden, z. B. durch Gefrierenlassen oder durch Fällungsmittel (Alkohol, Gerbsäure etc.), so werden alle Modificationen gefällt. Man hat

ein Gemenge wie in der ursprünglichen Stärke, welches sich entsprechend mit Jod nun blau färbt.

Die verschiedenen Stärkearten unterscheiden sich durch verschiedene Mischungsverhältnisse der genannten Modificationen. Kartoffelstärke enthält viel von der „blauen“ und noch mehr von der „gelben“, dagegen nur wenig von den Uebergangsstufen. Weizenstärke enthält weniger „gelbe“ und keine oder fast keine „blaue“ Substanz, dagegen sehr viel „violette“ oder „rothviolette“. Durch Kochen mit Wasser entsteht jedoch auch hier die „blaue“ Modification. Länger gekochter Weizenstärkekleister färbt sich rein blau, nicht wie das ursprüngliche Stärkemehl violett.

Bei der Behandlung des Stärkemehls mit Säuren in der Kälte bleibt, wie oben angegeben, der „gelbe“ Theil ungelöst zurück. Man sollte nun erwarten, daß daraus durch Kochen mit Wasser eine Stärkelösung, wie die eben beschriebene, erhalten werde. Dieß ist wenigstens bei einer Dauer der Einwirkung, wie ich sie anwendete, nicht der Fall. Die Substanz ist jetzt verändert. Beim Kochen mit Wasser löst sich der größte Theil davon auf. Diese Lösung färbt sich nun aber mit reinem Jod nicht blau, sondern violett, auf Zusatz von überschüssiger Jodlösung nicht grün, sondern roth. Während Stärkelösung durch Abdampfen oder Gefrieren Ausscheidungen giebt, welche durch Jod blau gefärbt werden und welche nie Doppelbrechung, also mit dem Polarisationsmikroskop keine Farben zeigen, giebt unsere neue Lösung krystallinische Ausscheidungen, welche sich mit Jod nicht oder sehr schwach gelb färben. Diese krystallisirbare Substanz ist mein *Amylodextrin*. Sie findet sich auch in der Säure gelöst, jedoch nur in der ersten Zeit ihrer Einwirkung auf Stärkekörner, später wird sie weiter umgewandelt.

Die *Eigenschaften des Amylodextrins* sind ungefähr folgende :

Die erwähnten krystallinischen Ausscheidungen haben die Form von kurzen Cylinderstücken; es sind also Scheibchen mit einem Durchmesser bis zu 0,035 MM. Zwischen die beiden Nicols eines Polarisationsapparates gebracht zeigen sie das helle oder farbige Kreuz, wie Sphärokrystalle oder Stärkekörner, aber merkwürdiger Weise in anderer Lage, ungefähr um 45° gedreht. Sie bestehen aus ganz kleinen Nadeln, welche übrigens auch einzeln erhalten werden können durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol zu Amylodextrinlösung.

Die Scheibchen lösen sich in kaltem Wasser fast nicht, sehr leicht dagegen beim Erwärmen auf 60 bis 65° , wobei sie jedoch nicht zuerst aufquellen oder Kleister bilden, sondern sich wie Krystalle, oft unter gleichzeitigem Zerfallen, auflösen. Beim Erkalten trübt sich die Lösung nicht. Erst nach einiger Zeit, rascher und vollkommener beim Gefrieren, werden die erwähnten krystallinischen Scheibchen ausgeschieden.

Trotz des Vermögens zu krystallisiren scheint die Substanz nicht die Fähigkeit zu besitzen, für sich durch organisierte Membranen zu diosmiren; wohl aber wird sie durch fremde diffundirende Substanzen mit hindurchgeführt.

Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten mehrmals umkrystallisirten Scheibchen ergaben nach Abzug der Asche im Mittel: 43,61 C, 6,68 H, wonach die wahrscheinlichste Formel wäre: $C_{36}H_{62}O_{31}$ (berechnet: 43,63 C, 6,3 H). Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz hätte dann gerade 1 Mol. Wasser mehr. An Asche wurde bestimmt 0,1 pC. und zwar: Phosphorsaure, Kali, Natron und Kalk.

Amylodextrinlösung dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach Rechts. Das Drehvermögen steht in der Mitte zwischen Stärke und Dextrin.

Sie wird gefällt durch Alkohol, jedoch schwerer als Stärke, dagegen nicht, wie diese, durch Gerbsäure, Bleiessig, Barytwasser; letzteres giebt nur eine schwache Trübung. Die

durch Alkohol niedergeschlagene Substanz ist kurz nach der Fällung in kaltem Wasser leicht löslich; nach einiger Zeit jedoch geht sie in den nur in warmem Wasser löslichen Zustand über.

Die auf irgend welche Weise ausgeschiedene Substanz färbt sich durch Jod nur schwach gelblich, in Lösung dagegen zuerst violett, nachher roth, woraus ersichtlich ist, daß wir es auch hier mit zwei Modificationen zu thun haben. Ich habe auch in der That zwei solche getrennt erhalten und zwar durch partielles Fällern der mit Jod gefärbten Lösung durch essigsames Natron. Beide krystallisiren für sich wie das Gemisch; die Lösung der einen färbt sich violett, die der anderen roth. Die erstere hat zu Jod grössere Verwandtschaft, jedoch natürlich eine geringere, als Kartoffelstärke sie besitzt.

Wie die Jodstärke wird auch Jodamylodextrin durch verschiedene Substanzen aus seinen Lösungen gefällt, aber auch hier schwieriger als Jodstärke und zwar mit blauer oder blauvioletter Farbe, während sich, wie oben bemerkt, die zuerst ausgeschiedene Substanz nachträglich mit Jod nicht oder kaum gelblich färbt.

Durch Farbstoffe werden die Scheibchen, wie die unveränderten Stärkekörner, nicht gefärbt. Letztere nehmen nur dann Farbstoff auf, wenn sie etwas gequollen sind, während Amylodextrin, da es nicht aufquillt, überhaupt nicht gefärbt werden kann.

Durch alle Mittel, durch welche Stärke verändert wird, wird auch Amylodextrin in Zucker verwandelt, immer aber leichter und vollständiger als Stärke. Insbesondere bildet auch Kalilauge ziemlich rasch eine gewisse Menge von Zucker, so daß Amylodextrin, wie dies auch Dextrin thut, die Fehling'sche Lösung reducirt. Die Reduction rührt in beiden Fällen nicht von vorher schon beigemengtem Zucker her, sondern von Zucker, der sich unmittelbar beim Erhitzen mit Kalilauge bildet.

Bei der weiteren Umwandlung geht Amylodextrin und zwar in seiner Gesamtheit zunächst in Dextrin über, so daß das letztere also nicht als Spaltungsproduct auftritt. Auch von diesem giebt es wahrscheinlich zwei verschiedene Modificationen, von denen sich die eine mit Jod roth, die andere gelb oder braun färbt. Die erstere ist diejenige, welche sich zuerst bildet und welche auch die gröfsere Verwandtschaft zu Jod besitzt. Eine Dextrinart, die sich mit Jod gar nicht färbt, giebt es nicht.

Das Dextrin unterscheidet sich von Amylodextrin dadurch, daß es schon in kaltem Wasser leicht löslich ist. Diese Löslichkeit ist so grofs, daß sich die Substanz beim Abdampfen nie ausscheidet, bis sie schliesslich zu einer in kaltem Wasser wieder ebenso leicht löslichen glasartigen Masse eintrocknet. Auch beim Füllen mit Alkohol, wodurch übrigens die Substanz schwerer gefällt wird, als Amylodextrin, werden nie Krystalle erhalten. Die übrigen Eigenschaften des Dextrins stimmen mit denen des Amylodextrins überein.

Die ganze Stärkegruppe stellt nach dem Vorausgehenden eine allmähige Uebergangsreihe dar von der sich gelb färbenden Modification der Stärke durch die „rothe“ und „violette“ zur „blauen“, welche die Mitte der ganzen Reihe, zugleich mit der gröfsten Verwandtschaft zu Jod, darstellt, dann durch das „violette“ und „rothe“ Amylodextrin und durch das „rothe“ Dextrin endlich zum „gelben“. Erst dieses letztere kann sich in Zucker verwandeln.

Den Unterschied dieser Substanzen oder Modificationen kann man in einer Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung suchen; man kann ihn aber auch nur wechselnden physikalischen Verhältnissen zuschreiben; denn die Verschiedenheit der Eigenschaften ist doch nicht der Art, daß man unbedingt auf chemische Unterschiede schliessen müßte. Im Gegentheil sind die Eigenschaften dieser Substanzen eigentlich

nicht streng geschieden : sie zeigen mehr nur gradweise Abstufungen. Es könnte also wohl die ganze Reihe ein einziges chemisches Individuum mit wechselnden physikalischen Theilchen darstellen. Die Verschiedenheit würde dann darin bestehen, daß diese Theilchen von der „gelben“ Stärke, wo sie am größten wären, beständig an ihrer Gröfse abnehmen bis zum „gelben“ Dextrin. Bei letzterem hätten wir also die größte Vertheilung der Substanz, also auch die leichteste Zersetzbarkeit. Die Stärkelösung bestände dann in einer Vertheilung in mehr oder weniger unregelmäßige Trümmern und Flocken, die Amylodextrinlösung dagegen in einer Vertheilung in gleichartige Theilchen, welche in Folge dieser Gleichförmigkeit das Vermögen hätten, sich zu Krystallen aneinander zu legen.

Liegt der Unterschied in der chemischen Constitution, so könnte er auf der procentischen Zusammensetzung beruhen, so daß jede folgende Modification ein gewisses Mehr an Wasserbestandtheilen enthielte, oder dann in einer Isomerie. Für das erstere, welches nach den Eigenschaften wohl das wahrscheinlichere wäre, sprechen die Analysen nicht. Zwar passen die Bestimmungen des Amylodextrins besser auf die oben angegebene Formel, welche in der That mehr Wasser enthält als die gewöhnliche Stärkeformel; aber auch die Analysen der Stärke stimmen, wenn die Substanz im Wasserbad getrocknet wurde, besser mit meiner Formel überein und die von Anderen und von mir ausgeführten Analysen von Dextrin geben keinen größeren Gehalt an Wasserbestandtheilen an.

Soll der Unterschied ein chemischer sein, so wäre er es nur insofern, als es 2 oder 3 chemische Verbindungen gäbe : Stärke, Amylodextrin und Dextrin. Die verschiedenen Stärkemodificationen wenigstens beruhen wohl nur auf physikalischen Unterschieden. Denn wir finden hier eine sehr große Zahl von Formen, indem z. B. auch der „gelbe“ Theil nicht ho-

mogen ist; ja wir haben es eigentlich mit einer ganzen Reihe allmählig in einander übergehender Modificationen zu thun. Ebenso scheinen auch die Eigenschaften der beiden Amylodextrinarten nicht in der Weise verschieden zu sein, dafs man auf zweierlei chemische Verbindungen schliessen dürfte. Zwischen Stärke und Amylodextrin könnte die Kluft freilich vielleicht gröfser erscheinen. Wenn wir aber die blaue Substanz für sich dargestellt hätten, so würde sie wohl von dem reinen „violetten“ Amylodextrin nicht wesentlich abweichen.

Die bis jetzt bekannten Unterschiede der verschiedenen Substanzen der Stärkegruppe lassen also wohl eine Zurückführung auf physikalische Eigenthümlichkeiten zu und so lange nicht charakteristischere gefunden sind, dürften wir uns mit dieser einfacheren Anschauungsweise begnügen.



Untersuchungen über die Quelle der Magensaftsäure;

von *Richard Maly* in Innsbruck.

(Eingelaufen den 17. Mai 1874.)



Wenn man unsere Kenntnisse über den Magensaft und die Magenverdauung überblickt, so ergibt sich, dafs in den letzten zwei Decennien sich die Arbeiten fast nur dem Studium des merkwürdigen Fermentes dieses Saftes zuwandten, dafs dagegen das nicht minder merkwürdige Auftreten von freien Säuren in diesem Theile des Verdauungsschlauches Forscherinteresse in ausgedehnterem Mafse nicht zu erwecken vermochte.

Es kam dies vielleicht daher, dafs die intensiven Arbeiten von Bidder und C. Schmidt, welche in deren Werk :