II.

Ueber die Verwandlung der Stärke und anderer Körper in Zucker,

von

Vogel, Pharmac. in Paris.

Frei dargestellt von Gilbert.

Dafs Alkohol, den man mit Schwefelsäure destillirt, seine Natur verändert und sich in Schwefel-Aether verwandelt, fanden schon die Chemiker unter den Arabern, bald nach der Entdeckung des Weingeistes. Welche Rolle hierbei die Schwefelsäure spielt, wissen wir seit den scharfsinnigen Arbeiten Fourcroy's und Vauquelin's über den Aether. Durch ihre Verwandtschaft zum Wasser entreißt sie dem Alkohol Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin beide mit einander Wasser bilden, und bestimmt ihn dadurch, sich so zu entmischen, dafs ein neues bestehendes Mischungs-Verhältnifs der drei Grundbestandtheile der Pflanzenkörper hervortritt, welches wir im Schwefel-Aether kennen. Es war natürlich zu vermuthen, dafs die Schwefelsäure ähnliche merkwürdige Mischungs-Veränderungen in andern Pflanzenkörpern veranlasse. Mehrere geschickte Chemiker haben ihnen nachgesehen. Wie aber häufig eine geringe Abänderung in dem Proceffe das Resultat wesentlich verändert, so, scheint es, habe auch bei diesen Untersuchungen der Zufall Antheil an dem Erfolge gehabt. Es ist zwischen Hrn. Hofrath Wuttig aus Freyberg, der seit mehreren Jahren Kalan an der Wolga zu seinem Wohnsitze gemacht hat, und dem Adjunct der Petersburger Akademie Hrn. Kirchhof streitig, wer von ihnen zuerst auf den Gedanken gekommen ist, Weizenstärke durch

langes Kochen in Wasser, dem sehr wenig Schwefelsäure beigeengt ist, in einen zuckerartigen Körper zu verwandeln. Hr. Kirchhof hat dieses Verfahren zuerst bekannt gemacht. Er setzte dem Wasser 1 Hundertel Schwefelsäure zu, neutralisirte diese nach dem Kochen, mit Kalk, klärte die Flüssigkeit mit Kohlenpulver und filtrirte sie; so erhielt er durch weiteres Einkochen Syrup und Zucker, von welchem letztern $\frac{2}{3}$ Theil ihm eben so viel Süßigkeit als 1 Theil Rohrzucker zu haben schienen.

Hr. Professor Lampadius in Freyberg hat Hrn. Kirchhofs Verfahren mit Vortheil auf Kartoffelstärke übertragen; wovon man 20 bis 28 Pfund aus 1 Dresdner Scheffel Kartoffeln erhalten kann. Er bringt 13 Pfund Wasser und 13 Loth Schwefelsäure in einem hölzernen Gefäße durch Dämpfe im Kochen, setzt 4 Pfund Kartoffelstärke, jedes Pfund einzeln, in 1 Pfunde Wasser zerrührt mit Zwischenzeiten von einigen Minuten hinzu, und erhält die Masse 7 Stunden lang im Kochen, wobei kein Anbrennen zu befürchten ist, das verdampfende Wasser durch die Dämpfe stets ersetzt wird, und die Flüssigkeit hell und farbenlos bleibt. Dann trägt er in die noch heiße Flüssigkeit gestoßene Kreide, so lange als noch ein Aufbrausen erfolgt, läßt alles 12 bis 24 Stunden lang stehen, damit sich der gebildete Gyps zu Boden setze, gießt den oberen klaren Theil der Flüssigkeit ab, und filtrirt den unteren durch einen Spitzbeutel, in welchem er den Gips auspresst. Wird dann die klare Lauge in einem reinen kupfernen Kessel bis zur dünnen Syrupconsistenz eingedickt, so giebt sie 4 Pfund eines vortrefflichen *Syrups*. Bis zur dicken Syrupconsistenz abgeraucht, gerinnt die Masse nach 3 Tagen zu einem feinkörnigen *Zucker*, der sich durch Thondecken völlig weiß darstellen läßt, und wovon 1 Pfund Kartoffelstärke 18 Loth giebt. Herr Prof. Lampadius hat mir eine Probe dieses Zuckers mitgetheilt, und er sagte mir, Behandlung mit Weingeist habe ihn überzeugt, daß noch über ein Zehntel Stärke (oder vielmehr, wie wir gleich sehen werden, Gummi) dabei sei; habe ich ihn recht verstanden, so hatte er bei der Bereitung desselben dem Wasser 10 Procent Schwefelsäure zugesetzt, weil man bei einem solchen stärkeren Zusatze nicht so lange zu kochen brauche. Versuche, um den chemischen Hergang aufzuklären, hatte Hr. Prof. Lampadius noch nicht Zeit gehabt, anzustellen, und dieses ist um so mehr zu be-

dauern, da sein Proceß dem andrer Chemiker augenscheinlich vorzuziehen ist.

Dafs die Schwefelsäure in diesem Proceß wie bei der Aetherbildung wirke, schien kaum glaublich zu seyn. Was sollte sie hindern, sich mit dem schon gebildeten Wasser zu verbinden, das hier in so grossem Uebermaße vorhanden ist, und wie sollte es geschehn, dafs sie mit Vorbeigehen dieses Wassers, der Stärke Wasserstoff und Sauerstoff entriß, um Wasser zu bilden und sich damit zu vereinigen. Hr. Vogel, ein junger deutscher Pharmacout und Chemiker in Paris, Gehülfe des Hrn. Bouillon-Lagrange, ist, so viel ich weifs, der erste, der bei seinen Untersuchungen über die Verwandlung der Stärke in einen zuckerartigen Körper, durch Kochen mit Wasser und Schwefelsäure, welche Hr. Bouillon-Lagrange im Mayhefte der *Annal. de Chimie* 1812 bekannt gemacht hat, das Chemische des Processes vor Augen gehabt, und aufzuklären gesucht hat. Seine Arbeiten führen uns hierin um einen bedeutenden Schritt weiter, wenn gleich noch nicht zum Ziele, und ich eile daher, dem Leser sie in einer freyen Darstellung vorzulegen, da diese Materie jetzt an der Tagesordnung ist.

Gilbert.

Herr Vogel hatte bei seinen ersten Versuchen mit Stärke gefunden, dafs schon nach zweistündigem Kochen ein Theil derselben zuckerartig geworden war, und dafs 2 Hundertel Schwefelsäure dem Wasser zugesetzt, mehr Zucker erzeugten, als wenn man nach Hrn. Kirchhofs Vorschrift bei 1 Hundertel bleibt.

Um zu beweisen, dafs der zuckerartige Stoff nicht etwa schon vorher in der Stärke vorhanden sey, wusch er diese zuvor mit vielem kalten Wasser, trocknete und pulverte sie, zerrührte 2 Kilogramme davon in 8 Kilogr. Seinewasser, dem er 40 Gramme

Schwefelsäure von 56° zugesetzt hatte, und kochte die Masse 36 Stunden lang in einer fibernen Schale. Während der ersten Stunde mußte er beständig mit einem hölzernen Spatel rühren, weil sonst die Masse anbrannte; später hatte er das nicht mehr nöthig; die Masse ist dann flüssiger; und braucht nur von Zeit zu Zeit umgerührt zu werden. So wie das Wasser allmählig verdunstet, muß man mehr zugiessen, daß es in einerlei Menge bleibt; dieses ist, nach ihm, etwas Wesentliches. Er ließ dann die Flüssigkeit erkalten, klärte sie mit Pflanzenkohle und Kreide, filtrirte sie durch Wollenzeug, und dampfte sie weiter ab. Noch ehe sie die Syrupdicke erreicht hatte, ließ er sie nochmals erkalten, damit sich aufs Neue schwefelsaurer Kalk absetzte, goss dann die klare Flüssigkeit ab, und vollendete das Abdampfen. Er erhielt so einen recht zuckrigen und nur wenig gefärbten Syrup *).

Mit gleichen Mengen Stärke, Wasser und Schwefelsäure hat Hr. Vogel mehrere vergleichende Versuche angestellt. Er erhielt in ihnen bald etwas mehr, bald etwas weniger als 2 Kilogramme Syrup von 33 Grad des Areometers. Als Mittel läßt sich daher annehmen, daß *die Stärke hierbei ihr eignes Gewicht an Syrup giebt* **). —

*) Zuvor hatte er sich verzinnter kupferner Gefäße bedient; das Zinn wird aber bei dem langen Kochen so sehr angegriffen, daß diese Gefäße dazu unbrauchbar sind. Gefäße aus Blei zeigten sich brauchbarer. G.

**) Damit stimmen auch Hrn. Lampadius oben erwähnte Versuche überein. G.

Als er Stärke 8 Stunden lang in Wasser, welchem er 4 Hundertel Schwefelsäure beigemischt hatte, kochen ließ, erhielt er ganz dasselbe Resultat.

Dieser Syrup aus der Stärke enthält *wahren Zucker*. Um sich davon zu überzeugen, zerrührte Hr. Vogel 200 Gramme Stärkensyrup in lauem Wasser, setzte Hefen hinzu, und verband die Flasche, worin diese Masse sich befand, durch eine gekrümmte Glasröhre mit der pneumatischen Wanne. Im kurzen trat die Gährung ein; es entbanden sich 5 Litres und einige Decilitre kohlensaures Gas, und der Syrup gab nun beim Destilliren eine bedeutende Menge Alkohol.

Außer dem Zucker, enthält der Stärkensyrup auch *wahres Gummi*, dessen Menge sehr verschieden ist, je nachdem man das Kochen längere Zeit fortgesetzt und mehr Schwefelsäure genommen hat. Hr. Vogel scheidet dieses Gummi ab durch Kochen des Syrups in einem verschlossnen Gefäße mit Alkohol von 30°. In diesem löst sich der Zucker auf, und es bleibt ein sehr schmieriger Rückstand, woraus selbst der vollkommenste Stärkensyrup zu $\frac{1}{4}$ besteht. Trocknet und pulvert man diesen Rückstand, so zeigt er alle Eigenschaften des arabischen Gummi, (d. h. er löst sich in kaltem Wasser auf, zu einem dicken in Alkohol unauflöslichen Schleim,) nur daß er, wenn Salpetersäure auf ihn einwirkt, keine Schleimsäure giebt, wie dieses.

Einige haben behauptet, dieser gummiartige Niederschlag aus dem Stärken syrup sey eine Verbindung von Stärke mit Wasser und Schwefelsäure, (ein *schwefelsaures Stärke-Hydrat*.) Dafs diesem nicht so sey, beweist Hr. Vogel durch folgende Versuche. Er goß wenig Alkohol zu Stärken syrup, und isolirte den Niederschlag, der erfolgte; dann goß er mehr Alkohol hinzu, und isolirte wiederum den Niederschlag. Der erste bestand aus schwefelsaurem Kalk und Gummi, der zweite war reines Gummi. Dieses löste er in Wasser auf und setzte salzsauren Baryt hinzu, es erfolgte aber keine Trübung. — Ob vielleicht nur, weil in diesem gummiartigen Körper die Schwefelsäure zu fest an der Stärke und dem Wasser gebunden war? Darüber entschied folgender Versuch: Es wurde der gummiartige Körper in Barytwasser aufgelöst, dieses bis zur Trockniß abgedampft, und der Rückstand in einem Platintiegel stark gegläht. Nothwendig hätte nun die Schwefelsäure die Stärke verlassen und sich mit dem Baryt verbinden, und der schwefelsaure Baryt durch die Kohle der Stärke zersetzt und in Schwefel-Baryt verwandelt werden müssen. Aber Salzsäure, die auf den Rückstand des Glühens gegossen wurde, entband daraus bloß kohlenfaures Gas und nicht ein Atom Schwefel-Wasserstoffgas, welches sich durch Einwirkung auf ein mit essigsaurem Blei getränktes Papier hätte verrathen müssen. — Auch entbindet sich in der zerstörenden Destillation des gummiartigen Körpers weder

Schwefligsaures Gas noch Schwefel - Wasserstoff-Gas.

Läßt man den zuckerreichsten Stärkensyrup langsam, in einem heißen Zimmer, verdunsten und trocknet ihn in Formen aus Weißblech völlig ab, so erhält man einen elastischen, vollkommen durchsichtigen Körper, der in allem der *Pate de jujube* gleicht, aber Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht. Er scheint sich daher zu den aus Gummi und Zucker bestehenden pharmaceutischen Präparaten, welche im Zustande der Weichheit bleiben, sehr gut zu eignen.

Auch aus dem *Satzmehl aus Kartoffeln* hat Hr. Vogel einen sehr zuckrigen gummihaltigen Syrup erhalten.

Es giebt bekanntlich einige süßliche thierische und Pflanzenkörper, welche nicht die geringste Menge wahren Zuckers enthalten, sondern der Stärke oder dem Gummi sehr nahe zu stehn scheinen; nämlich: der *Milchzucker*, die *süße Materie der Reglize*, und Scheel's *süßer Körper*, der durch Einwirken von Bleiglätte auf milde Oehle, beim Pflasterkochen, sich abscheidet. Hr. Vogel hat versucht, den ersten dieser süßlichen Körper durch dieselben Prozesse als die Stärke in Zucker zu verwandeln.

Er ließ 100 Gramme *Milchzucker* in 400 Grammen Wasser, denen er 2 Gramme Schwefelsäure von 56° zugesetzt hatte, 3 Stunden lang kochen, unter wiederholtem Zugießen des verdampften Wassers, sättigte dann die Säure mit Kalk, filtrirte,

und dampfte die helle, etwas gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade langsam ab. So erhielt er einen dicken, bräunlichen Syrup, der sich in einigen Tagen in eine krySTALLINISCHE Masse verwandelte, dem Rohzucker (*Cassonade*) ähnlich, welcher viel zuckriger schmeckte, als die allerconcentrirteste Auflösung von Milchzucker in Wasser. Hr. Vogel setzte ihr in Wasser zerrührte Hefen zu, und brachte sie unter die der Gährung günstigen Umstände. Sogleich gerieth sie in eine heftige Gährung, indess der Milchzucker nie in Gährung kömmt, wie alle Chemiker wissen, und wie noch vor kurzem Hr. Bucholz ausser allem Zweifel gesetzt hat *). Die gegohrne Flüssigkeit gab beim Destilliren eine bedeutende Menge Alkohol.

Hr. Vogel vermehrte bei Wiederholung dieses Versuchs die *Schwefelsäure* auf 3, 4 bis 5 Hundertel; immer erhielt er, und besonders bei 5 Hunderteln, sehr zuckrige Krytalle, die mit äußerster Leichtigkeit in Gährung zu setzen waren. Mit 2 und 4 Hunderteln *Salpetersäure* erhielt er aus dem Milchzucker keinen gährungsfähigen Zucker; wohl aber mit 3 Hunderteln *Salzsäure* einen sehr zuckrigen, der weinigen Gährung fähigen Syrup. Von *Essigsäure* brachten 2 Hundertel im Milchzucker keine Veränderung hervor. — Alle diese Syrupe sind im Alkohol sehr auflöslich, eine Eigenschaft, welche dem Milchzucker ebenfalls fehlt; und wird

*) Schweigger's Journal Th. 2. H. 5.

die Auflösung in Alkohol bei schwachem Feuer bis zur Trockenheit abgedampft, so bleibt eine weißse, körnige, außerordentlich zuckrige Masse zurück.

Stärke läßt sich durch leichtes Rülten, wie Hr. Bouillon - Lagrange gezeigt hat, in kaltem Wasser auflöslich, und also dem Pflanzen Schleim ähnlich machen. Durch langes Kochen in Wasser wird sie aber weder in Gummi noch in Zucker verwandelt. Nachdem Hr. Vogel sie 4 Tage lang in Wasser kochend erhalten hatte, war sie zu einer sehr flüssigen Masse geworden; diese gab aber nach dem Filtriren und Abdampfen einen sehr dicken und sehr bitteren Schleim, der nicht im geringsten zuckrig schmeckte. Die auf dem Filtrum bleibende Stärke löste sich im kochenden Wasser nicht auf, und war hornartig und sehr hart.

Ueber den chemischen Hergang bei diesen Umwandlungen giebt der folgende Versuch Aufschluß: Es wurden 100 Gramme Milchzucker, 4 Gramme Schwefelsäure und 400 Gramme Wasser 3 Stunden lang in einer Tubulat-Retorte gekocht, an der eine tubulirte Vorlage angeküttet war, welche mit einer Mittelflasche voll Barytwasser, und diese mit der pneumatischen Wanne in Verbindung standen. Während des Kochens entband sich kein Gas, und blos die Luft der Gefäße ging über; das Barytwasser in der Mittelflasche blieb völlig ungetrübt. Ein Stückchen Lackmuspapier, das im Halse der Retorte lag, wurde nicht geröthet; das in den Recipienten übergegangene Wasser war ohne Geschmack, röthete

nicht die Lackmustinctur, noch nicht nach schwefliger Säure, und fällte weder Kalkwasser, noch salzsauren Baryt, noch essiglaures Blei, enthielt also weder schweflige Säure, noch Schwefelsäure, noch Essigsäure, noch Kohlenäure; kurz es war reines Wasser, und die Schwefelsäure konnte keine Zersetzung erlitten haben. Dennoch hatte der Milchezucker seine Natur verändert; er schmeckte viel zuckriger, und nach Abcheidung der Schwefelsäure durch Kreide war er sehr leicht in Gährung zu setzen. — Bei einem zweiten Versuch mit gleichen Mengen wurden der Flüssigkeit der Retorte nach dem Kochen in einer genau gewogenen Schale 5 Gramme Kali zugesetzt, um die Schwefelsäure zu sättigen, und die Flüssigkeit dann bis zur Trockenheit abgedampft. In dem Rückstande sollte sich das Gewicht der 100 Gramme Milchezucker, der 4 Gr. Schwefelsäure und der 5 Gr. Kali wieder finden; statt 109 Gr. zu wiegen, wog er aber nur 98 Gramme. Es waren also 11 Gramme verloren gegangen. — Dieser Versuch wurde zwei Mal wiederholt; das eine Mal fand sich ein Gewichts-Ausfall von 9, das andre Mal von 11 Grammen; man kann im Mittel also 10 Gramme nehmen; ein Verlust, der viel zu ansehnlich ist, als daß man ihn auf Fehler im Wiegen schieben könnte, welches immer mit der größten Sorgfalt gemacht worden war.

Dieser Verlust läßt sich schwerlich auf eine andre Art erklären, als daß während des Kochens sich Wasser auf Kosten des Milchezuckers gebildet habe;

und daß-dieses Wasser mit verdunstet worden sey; ein Schluß, zu dem wir um so mehr berechtigt sind, da sich während des Kochens kein Gas, keine Säure und kein anderer flüchtiger Körper entbindet *).

Diese Versuche mit Milchzucker sind auf dieselbe Art mit *Stärke* wiederholt worden, nur mit dem Unterschiede, daß dann viel mehr Wasser zugesetzt werden mußte, damit die Stärke nicht anbrannte. Die Resultate waren dieselben als mit dem Milchzucker.

F o l g e r u n g e n .

Es geht aus dem Vorhergehenden Folgendes hervor:

1) Daß Weizenstärke und Kartoffelstärke, die mit Wasser und etwas Schwefelsäure eine Zeitlang gekocht werden, sich in einen zuckrigen Körper verwandeln, dessen Gewicht mit dem der angewendeten Stärke übereinstimmt.

2) Daß dieser zuckrige Körper der weinigen Gährung fähig ist.

3) Daß der Stärken syrup aus einer gummiartigen und einer zuckerartigen Materie in einem variablen Verhältnisse besteht.

4) Daß der langsam in einem Wasserbade abgedampfte Zuckersyrup zu einem elastischen, völlig durchsichtigen Körper wird.

*) Um so interessanter wird die Frage, wie hier, wo so viel freyes Wasser mit im Spiele war, die Schwefelsäure, auf eine solche Weise entmilchend, auf die Stärke einwirken konnte?
Gilbert.

5) Daß der gummiartige Körper alle Eigenschaften eines wahren Gummi besitzt, die einzige ausgenommen, mit Salpeterfäure Schleimfäure zu bilden.

6) Daß weder dieses Gummi noch der zuckerartige Körper gebundene Schwefelfäure enthalten.

7) Daß die Hitze des siedenden Wassers allein nicht hinreicht, die Stärke in den zuckerartigen Körper zu verwandeln; sie bildet aus ihr bloß eine bittere Materie und einen in kochendem Wasser unauflöslichen hornähnlichen Körper.

8) Daß Milchzucker, der mit Wasser und 2 bis 5 Procent Schwefelfäure gekocht wird, sich in verwirte Kryalle verwandelt, die außerordentlich zuckrig schmecken und der weinigen Gährung fähig sind.

9) Daß dieser zuckrige Körper keine gebundene Schwefelfäure enthält.

10) Daß Salzfäure in dem Milchzucker dieselben Veränderungen hervorbringt.

11) Daß Salpeterfäure und Essigfäure den Milchzucker nicht in gährungsfähigen Zucker verwandeln.

12) Daß der in gährungsfähigen Zucker verwandelte Milchzucker sehr auflöslich in Alkohol ist.

13) Daß endlich die Schwefelfäure bei ihrer Einwirkung auf die Stärke und den Milchzucker sich nicht zerlegt, daß es vielmehr viel wahrscheinlicher ist, daß die Schwefelfäure diesen Körpern Sauerstoff und Wasserstoff in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältnisse entreißt.