Da nun auch bei der Behandlung mit schwefelichter Säure die Ausbeute an weissem Talg so geringe ist, so komme ich auf meinen schon oben gegebenen Vorschlag zurück. Man tröpfe Thranschmalz ab und benutze das Oel wie gewöhnlich zum Brennen; den abgetröpften Thranschmalz reinige man durch Schmelzen und Durchseihen; und wende auch ihn als Beleuchtungsmittel an. Einen andern Theil des abgetröpften Schmalzes möge man mit Schwefelsäure reinigen und zum Seifensieden anwenden; auch allenfalls einen Antheil desselben steif pressen, und mit Talg zu Talglichtern verbrauchen.

II.

Ueber die Stärke.

Auszug einer der Akademie der Wissenschaften am 4. Mai 1835
vorgelesenen Abhandlung

von

GUÉRIN - VARRY.

(Institut Nr. 105.)

Die Abhandlung zerfällt in drei Theile, in welchen der Verfasser nach einander folgende 3 Gegenstände abhandelt: 1) die Wirkung der Diastase auf das Kartoffelstärkemehl bei verschiedenen Temperaturen. 2) den durch diese Wirkung erzeugten Zucker, verglichen mit dem durch Schwefelsäure erzeugten. 3) die gummige Materie, welche gleichfalls durch die Wirkung der Diastase auf das Stärkemehl entsteht.

1. Theil.

Wirkung der Diastase auf das Kartoffelstärkemehl bei verschiedenen Temperaturen.

Der Verf. suchte zuverlässig zu bestimmen, wie viel Zeit und eine wie grosse Menge Diastase erforderlich sei, um ein gegebenes Gewicht Stärkemehl in Zucker und Gummi bei einer bekannten Temperatur und mit einer bekannten Menge Wasser zu verwandeln. Das Resultat seiner Versuche war folgendes:

1) Bei einer Temperatur zwischen 70 — 75° gaben 100 Th. Stärkemehl mit Inbegriff der Tegumente, mit 1000 Th.

2*

Wasser und 1,7 gr. Diastase nach Verlauf von 6 Stunden 17,58 Theile Zucker;

2) Zwischen 60 und 65° gaben 100 Th. Stärke in Kleister verwandelt mit ungefähr 39 Th. Wasser und dann mit 6,13 gr. Diastase gemengt, die in 40 Th. Wasser aufgelöst war, nach Verlauf einer Stunde 86,91 Theile Zucker;

3) Ein Kleister, welcher 100 Th. Stärke auf 1393 Wasser enthielt mit 12,25 Th. Diastase, die in 367 Th. kaltem Wasser gelöst war, gab bei 24stündiger Behandlung in einer Temperatur von 20° 77,64 Th. Zucker.

Dieses Resultat, sagt der Vf., scheint mir von hoher Wichtigkeit, weil man nicht nur Brennmaterial bei Verwandlung des Stärkemehls in Zucker sparen kann, sondern auch einen grossen Theil der Kosten, welche die Destillation der schwachen alkoholhaltigen Flüssigkeiten verursacht, die man bei dem gewöhnlichen Verfahren des Branntweinbrennens aus Kartoffeln erhält. Es ist nämlich bekannt, dass man nach Verwandlung des Zuckers in Stärkemehl bei einer Temperatur zwischen 60 — 65° genöthigt ist, der zuckerhaltigen Flüssigkeit ein gleiches Volumen kaltes Wasser zuzusetzen, um ihre Temperatur auf 15 — 30° herabzustimmen, bei welcher man die Gährung beginnen lässt. Man erhält auf diese Weise sehr wenig alkoholhaltige Flüssigkeiten, die man mit grossen Kosten destillirt. Auf den zuletzt genannten Versuch gestützt wird man das kalte Wasser, das der zuckerhaltigen Flüssigkeit zugefügt wird, unmittelbar mit dem bei 20 — 21° bereiteten Kleister mischen und dadurch das Product vermehren.

4) Der vorhergehende Versuch, bei der Temperatur des schmelzenden Eises wiederholt, gab nach Verlauf von 2 Stunden 11,82 Th. Zucker.

5) Bei einer Temperatur zwischen 12 und 50 machte die Diastase den Kleister flüssig, aber es fand keine Zuckerbildung statt.

Da die Art der Einwirkung der Diastase mit dem Kleister gänzlich unbekannt ist, so untersuchte der Verf., ob während derselben eine Entwicklung oder Absorption von Gas statt fände. Er hat indessen nichts der Art wahrnehmen können und fand, dass die Reaction eben so gut an der Luft als im luftleeren Raume vor sich geht.

Ferner untersuchte er die Wirkung des Wassers auf die Stärke bei verschiedenen Temperaturen, um sie mit der der Diastase unter denselben Umständen zu vergleichen. Zu diesem Zwecke untersuchte er unter dem Mikroskope mit H. Turpin die Stärkemehlkügelchen, welche verschiedenen Einwirkungen unterworfen worden waren. Er giebt über diese Versuche folgenden Bericht:

1) Stärkemehl im natürlichen Zustande. Die kleinsten Körner sind sphärisch, die grössten länglich, oder am häufigsten dreiseitig mit abgerundeten Kanten. Im Mittelpunkte der sphärischen Körner, oder in einer der Ecken der dreikantigen, unterscheidet man den Nabelpunct, vermittelt dessen der organisirte Körper an der Wandung der Zelle anhing. Rings um denselben finden sich concentrische Zonen, ähnlich denen, welche der Querschnitt des Stammes der Dikotyledonen zeigt. Die Kügelchen sind glatt an ihrer Oberfläche, durchscheinend, farblos und sehr schwach perlmutterglänzend.*) Man bemerkt daran keine Spur von körniger Textur; mit Wasser behandelt treten sie an dasselbe keine Spur einer jodbläuenden Substanz ab, dasselbe verhält sich nachher ganz neutral gegen Pflanzenfarben. Bisweilen finden sich die einzelnen Körnchen zu zweien und dreien verwachsen, wobei jedoch die Nabelpuncte immer nach aussen gekehrt sind.

2) Stärkemehl, welches eine Stunde lang der Wirkung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (3 Th. Stärke auf 50 Wasser) mit 2 Th. Diastase oder ohne solche ausgesetzt worden ist.

a) Die Temperatur 50 — 53°. Die Körnchen haben die nämliche Form wie vorher, man mag Diastase anwenden oder nicht. Ohne Diastase giebt die filtrirte, durchsichtige und beinahe zur Trockne gebrachte Flüssigkeit nicht die mindeste Färbung mit Jod. Mit Diastase hat die durchsich-

*) Die hier in sehr abgekürztem Auszuge mitgetheilten mikroskopischen Beobachtungen stimmen beinahe genau mit den sehr sorgfältigen Untersuchungen der Stärkekörnchen von Fritzsche (Pogg. Ann. Bd. 32. 129) überein, nur ist die Bedeutung der beobachteten Erscheinungen von dem Vf. anders und wahrscheinlich minder richtig aufgefasst worden.

- tige Flüssigkeit ebenfalls keine Wirkung auf Jod; Bierhefe bewirkt darin bei 25° keine Entwicklung von Kohlensäure.
- b) Temperatur von 54 — 55°. Ohne Diastase scheint eine Anzahl der blasenartigen Kügelchen, etwa 1 auf 200, von dem Nabelpunkte aus aufgerissen zu sein. Die filtrirte Flüssigkeit giebt nach dem Eindunsten eine kaum merkliche Färbung mit Jod. Mit Diastase erhält man ein ähnliches Resultat, die filtrirte Flüssigkeit gab mit Bierhefe einige Blasen von Kohlensäure, die von Spuren von Zucker abzuhängen schienen.
- c) Temperatur von 59 — 60°. Ohne Diastase sieht man sehr viele zerrissene Kügelchen. Die filtrirte, durchsichtige Flüssigkeit bläuet sich stark mit Jod. Mit Diastase, gleiche Veränderung der Kügelchen, die klare filtrirte Flüssigkeit gährte mit Bierhefe.
- d) Temperatur von 60 — 61°. Ohne Diastase sind eine grosse Menge von Körnern zerplatzt oder zerrissen, die filtrirte Flüssigkeit färbt sich stark mit Jod. Mit Diastase gleicher Zustand der Kügelchen, die filtrirte Flüssigkeit nimmt keine Färbung mit Jod an und gährt stärker als die in c) erhaltene.
- e) Temperatur von 61 — 62°. Ohne Diastase: fast alle Körner sind zerrissen und zertheilt, die filtrirte Flüssigkeit färbt sich intensiv blau mit Jod. Beobachtet man das Stärkemehl in der Röhre, worin es erhitzt wird, so sieht man es allmählich aufschwellen, es bildet mit Wasser einen so consistenten Kleister, dass er am Boden des Gefässes bleibt, wenn man dasselbe umkehrt. Mit Diastase: die Körner fast alle geplatzt aber nicht zertheilt wie ohne Diastase. Die filtrirte Flüssigkeit giebt keine Färbung mit Jod, sie hat die geistige Gährung erlitten.
- f) Temperatur zwischen 63 — 64°. Gleiche Resultate wie bei e).
- g) Temperatur von 62 — 64°. Ohne Diastase: alle Körner sind in dünne Häutchen verwandelt. Die filtrirte Flüssigkeit färbt sich intensiv blau mit Jod. Mit Diastase erscheinen die Körner bloß an dem einen Ende aufgerissen, die filtrirte Flüssigkeit gährt stark mit Hefe.
- h) Temperatur von 64 — 65°. Ohne Diastase sieht man

nur äusserst dünne durchsichtige Häutchen, die Flüssigkeit färbt sich stark mit Jod. Mit Diastase ist alles wie bei g).

H. Guérin schliesst den ersten Theil seiner Abhandlung mit folgenden Worten.

1) Das Wasser bewirkt unter Beihülfe der Wärme das Zerplatzen der Stärkekörner von 54° an, und die Diastase im Ueberschuss angewandt, weit entfernt, diese Wirkung zu begünstigen, hindert vielmehr unter gewissen Umständen das vollständige Zerreißen derselben.

2) Die Diastase hat durchaus keine Wirkung auf die noch nicht zerplatzten Stärkemehlkörner, es macht blos den Stärkekleister flüssig und verwandelt ihn in Zucker.

3) Die Diastase wirkt nicht durch die Hüllen hindurch, sie bewirkt keinesweges das Zerplatzen derselben, durch eine Art von Endosmose, wie die Herrn Payen und Dutrochet glauben.

4) Im Acte des Keimens bildet also die Diastase keinesweges den innern und für unauflöslich gehaltenen Theil der Körner in zwei neue und lösliche Substanzen um.

2. Theil.

I. Zucker aus Stärkemehl mittelst Diastase bereitet.

In seiner letzten Abhandlung über das Stärkemehl und die Diastase*) behauptet Payen, dieser Zucker sei nicht krystallisirbar und erstarre nicht zu fester Masse, wie der mit Stärkemehl und Schwefelsäure bereitete, er sei unlöslich in Alkohol von 95° bis zum wasserfreien Zustande, und er wandle sich unter Einfluss der Hefe, des Wassers und der geeigneten Temperatur vollständig in Kohlensäure und Alkohol um. Die in diesem zweiten Theile angeführten Versuche widersprechen diesen Behauptungen. H. Guérin erinnert zuvörderst daran, dass Dubrunfaut diesen Zucker zuerst in Krystallen gesehen habe, in einem mit gekeimter Gerste und Stärke der freiwilligen Verdunstung überlassenen Syrup. H. Guériu hat den Gegenstand weiter verfolgt, und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

*) Dieses Journal Bd. 4. S. 288.

A. Eigenschaften dieses Zuckers. Er ist weiss, geruchlos, hart, knirscht zwischen den Zähnen, besitzt einen frischen und in Vergleich mit Rohrzucker wenig süssen Geschmack. Er krystallisirt in Gestalt blumenkohlartiger Massen, und in Prismen mit rhomboidalen Flächen. Sein specifisches Gewicht in Olivenöl bestimmt, und auf das des Wassers reducirt, ist 1,3861, folglich geringer das des Rohrzuckers, welches 1,6065 beträgt. Bis zu 60° erhitzt erweicht er sich, bei 70° wird er teigig, bei 90° syrupartig. Wird er eine Stunde lang bei 100° erhitzt, so verliert er 9,80 auf 100 seines Gewichts. Verschiedene Versuche zeigten, dass diese Temperatur am geeignetsten ist, um ihm sein Krystallwasser ohne Zersetzung zu entziehen. Löst man ihn in siedendem Alkohol von 95° auf, nachdem man ihm durch Erhitzen sein Krystallwasser entzogen hat, und überlässt die Flüssigkeit der Ruhe, so setzt er sich beim Erkalten in farbenlosen, blumenkohlartigen Krystallen ab. Er ist in allen Verhältnissen in siedendem Wasser löslich, während 100 Th. Wasser von 23,5° nur 63,25 Th. desselben auflösen. Der Alkohol löst davon um so mehr auf, je weniger concentrirt er ist. In Olivenöl ist er in der Kälte unauflöslich. Den Alkohol hält er sehr hartnäckig zurück. Seine Zusammensetzung ist;

also gleich der des Rübenzuckers. Der Stärkezucker wird demnach repräsentirt durch krystallisirten Rohrzucker plus 3 Atomen Wasser. Die Versuche des Verfassers, dem Zucker diese 3 Atome Wasser zu entziehen, waren fruchtlos.

B. Bereitung. Man zerrührt 100 Th. Stärke in 400 Th. kaltem Wasser, giesst das Gemenge in 200 Th. siedendes Wasser und rührt rasch um. Es entsteht ein wenig consistenter Kleister, dessen Temperatur man auf 65° erniedrigt. Man fügt demselben sodann 2 Th. Diastase, in 20 Th. kaltem Wasser gelöst, zu und rührt wohl um. Die Temperatur wird sodann 2½ Stunde lang zwischen 60 — 65° erhalten, worauf die Flüssigkeit bei 60° so rasch als möglich, am besten im luftleeren Raume, so weit ab-

gedampft wird, dass sie 34° am Beaumè'schen Aräometer zeigt. Wird das Product sodann in flachen Gefässen der Luft ausgesetzt, so bildet es nach Verlauf einiger Tage eine syrupartige Masse, in welcher man hie und da körnige Krystalle unterscheidet. Diese Masse wird mit Alkohol von 95% bei einer Temperatur von 74° behandelt, man lässt die Flüssigkeit sodann bei abgehaltener Luft erkalten und giesst sie durch ein Filterpapier. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Man bringt den Syrup unter die Glocke der Luftpumpe, wo er dann sehr bald krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle werden zwischen doppeltem Fliesspapier ausgepresst, bis sie keine gefärbte Flüssigkeit mehr von sich geben. Darauf werden sie von Neuem mit Alkohol behandelt. Die neuen Krystalle werden in dem Vierfachen ihres Gewichts Wasser von 65° aufgelöst, man setzt der Auflösung $\frac{1}{10}$ gereinigter thierischer Kohle zu und unterhält die Temperatur unter beständigem Umrühren eine halbe Stunde lang. Die filtrirte warme Flüssigkeit wird im luftleeren Raume zur Krystallisation abgedampft. Um die Krystalle von dem letzten Reste des anhängenden Alkohols zu befreien, den sie sehr fest halten, löst man sie endlich nochmals in dem Vierfachen ihres Gewichtes Wasser von 65° auf und lässt sie von Neuem krystallisiren, was man zuletzt noch einmal wiederholen kann.

II. Zucker aus Stärkemehl mit Schwefelsäure bereitet.

Dieser Zucker ist schon von Th. v. Saussure studirt worden. Sein specifisches Gewicht ist 1,391, seine Krystallform und seine Zusammensetzung stimmen mit dem vorigen überein, und es gilt von ihm überhaupt Alles, was von dem vorigen angegeben worden ist. Indessen gelang es H. Guérin, denselben ganz frei von jeder gelblichen Färbung, vollkommener weiss als den schönsten Rohrzucker, nach folgendem Verfahren zu erhalten.

Nachdem man den Zucker auf die gewöhnliche Weise bereitet hat, presst man die noch feuchten Krystalle zwischen Fliesspapier so lange aus, als dieses noch gefärbt wird. Man löst dann das Product in 4 Theilen Wasser von 65° auf, rührt die Auflösung $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts gerei-

nigter thierischer Kohle um, und bringt das Ganze auf ein Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wird im luftleeren Raume zur Trockniss abgeraucht. Die schwach gelblichen Krystalle werden von Neuem aufgelöst und mit thierischer Kohle behandelt, und die Auflösung im luftleeren Raume abgedampft. Wenn sie dicke Syrupconsistenz zeigt, vollendet man die Krystallisation an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Das Auspressen zwischen Papier hat den Zweck, den feuchten Krystallen eine syrupartige Substanz zu entziehen, die ihrer Entfärbung hinderlich zu sein scheint.

3. Theil.

Gummiartige Substanz, welche durch die Wirkung der Diastase auf den Stärkekleister erzeugt wird.

A. Eigenschaften. Die Substanz ist weiss, geschmacklos, geruchlos, durchsichtig in dünnen Platten, nach dem Austrocknen ist sie zerreiblich, der Bruch glasig. Sie röthet kaum schwach gebläuetes Lackmuspapier. Mit Jod giebt sie keine blaue Färbung. Sie erweicht nicht bei 100°, zwischen 125 — 130° giebt sie Wasser aus und nimmt eine gelbliche Färbung so wie einen Geruch nach geröstetem Brode an. Zwischen 195 — 200° wird sie rothbraun, bei 235° schmilzt sie, bläht sich beträchtlich auf, nimmt eine gelbbraune Farbe an und entwickelt Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Essigsäure u. s. w. An trockner Luft ist sie unveränderlich. Sie ist unlöslich in absolutem Alkohol, und Schwefeläther, löst sich in kleiner Menge in Alkohol von 88° auf und ist sehr löslich in kaltem und heissem Wasser. Sie gährt nicht mit Bierhefe und Wasser. Mit Salpetersäure behandelt giebt sie keine Schleimsäure.

Die Diastase verwandelt, selbst im Ueberschusse angewandt, die gummige Substanz, welche sich in der Mutterlange des Stärkezuckers findet, nicht in Zucker, wenn sie aber isolirt ist, wird sie dadurch fast vollständig in Zucker verwandelt. Diese Thatsache, welche Payen in seiner letzten Abhandlung läugnet, wird durch folgenden Versuch bewiesen.

Es wurden 5 gr. der gummigen Substanz mit 0,5 gr. Diastase in 60° Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf-

gelöst, die Auflösung fünf Stunden lang bei 60 — 65° erhalten, worauf sie mit 1 gr. Hefe versetzt wurde. Es entwickelte sich ein Volumen Kohlensäure, welches 3,0729668 gr. Zucker entsprach. Hiernach geben 100 Th. der Substanz 61,459 Th. Zucker. Als man diesen von der gummigen Substanz isolirte und den Versuch von Neuem begann, wurde die letztere fast vollständig bis auf 1½ p. C. in Zucker verwandelt.

Es ergibt sich hieraus, dass die sogenannte gummige Substanz kein wahres Gummi ist.

Bemerkung. Wenn man bei dem angegebenen Verfahren zur Bereitung des Stärkezuckers, mit Hülfe der Diastase, einen Rückstand erhalten hat, der zum grossen Theile aus gummiger Substanz und etwas Zucker besteht, so wird dieser letztere durch Alkohol von 95 p. C., bei der Temperatur von 75° ausgezogen. Man löst dann die Substanz in dem Achtfachen ihres Gewichts Wasser von 75° auf, setzt 1/20 thierische Kohle hinzu, womit man eine halbe Stunde lang umrührt, worauf das Ganze auf ein Papierfilter gebracht wird. Die filtrirte farblose Flüssigkeit wird im luftleeren Raume eingetrocknet.

Schliesslich bemerkt Herr Guérin, wie er im Laufe seiner Untersuchungen gefunden habe, dass die Diastase keine Wirkung auf das arabische Gummi und den Rohrzucker ausübe.

In einem Zusatze giebt er die Analyse eines Syrups, welchen die Herrn Fouchard zu Neuilly, unter dem Namen Dextrinsyrup fabriciren. Dieser Syrup, welchen sie mittelst gekeimter Gerste oder Kartoffelstärke bereiten, enthält etwa 2/5 seines Gewichts Zucker und etwas mehr als 1/3 gummige Substanz.