gegossen, der Aether davon abdestillirt und der Rückstand in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung fällte man durch Ammoniak und Chlorbarium reinen weissen ölsauren Baryt, der, mit Aether ausgewaschen, im Vacuo und dann bei 50 bis 60° im Luftbad getrocknet, folgende Zusammensetzung hatte:

				Berechnet.
C ₃₆	61,80			61,79
H ₃₃	9,64			9,44
O ₃	6,69			6,87
Ba	21,87	21,79	21,96	21,90

XXX.

Ueber das Stärkemehl.

Von

A. Béchamp.

(*Compt. rend. t. XXXIX. No. 14. pag. 653.*)

Im Juli 1853 habe ich eine Notiz*) über die Regeneration des Stärkemehls aus seiner Nitroverbindung mitgetheilt. Als Beweis führte ich die Blaufärbung des erhaltenen Produkts mittelst Jod an. Blondlot hat die Richtigkeit meines Schlusses bezweifelt. Ich beabsichtige daher, zu beweisen, dass die Eigenschaft, von Jod blau gefärbt zu werden, wesentlich der Stärkesubstanz zukommt.

Durch die Untersuchungen über das Xyloïdin wurde ich zum Studium der Einwirkung der Salpetersäure, Schwefelsäure, krystallisirten Essigsäure, des Zinkchlorürs und der kaustischen Alkalien auf die Stärke hingeführt.

Es ist bekannt, dass die Stärke, ehe sie die Umbildung in Dextrin erleidet, zuerst in eine Modification übergeht, welche man durch Jod färbbares Dextrin genannt

*) Dies. Journ. LX, p. 186.

hat. Im Gegenwärtigen versuche ich, zu zeigen, dass die Unlöslichkeit der Stärke nicht von ihrer Organisation herührt und dass in der That eine Modification dieser Substanz existirt, welche in kaltem Wasser löslich ist und zwischen der unlöslichen Stärke und dem reinen Dextrin steht.

In der That, wenn man Stärke mit sehr concentrirter Salpetersäure (eine Mischung aus gleichen Theilen NO_3 , 4HO und NO_3 , HO) behandelt, wandelt sie sich im Anfange in einen dicken Kleister um, welcher sich endlich in einem Ueberschuss der Säure löst*). Fügt man eine hinreichende Quantität starken Alkohol zu, so scheidet sich alle Stärke in Form einer klebrigen Masse aus, welche, mit Alkohol gewaschen, ein weisses, völlig neutrales Pulver zurücklässt. Diese Substanz ist schon etwas löslich in kaltem Wasser, aber $\frac{9}{10}$ davon sind unlöslich.

Wenn dagegen die kleisterartige Mischung der Stärke und Säure während 48—60 Stunden sich selbst überlassen ist, oder erhitzt wird bis zum Erscheinen rother Dämpfe, so wird sie völlig flüssig und die Stärke kann dann noch vollständig durch starken Alkohol ausgeschieden werden. Das zur Entfernung der adhärirenden Säure mit Alkohol gewaschene Produkt ist nunmehr vollkommen löslich in kaltem Wasser.

In allen Fällen wird die aufgelöste so wie die unlösliche Substanz durch Jod rein blau gefärbt.

Wird eine dicke Mischung von Stärke und concentrirter Schwefelsäure, SO_3 , HO , nach ungefähr 4 Minuten andauernder Berührung mit Alkohol behandelt, so verhält sie sich ganz wie ein Gemenge von Stärke und Salpetersäure, d. h. die Stärke wird daraus vollständig ausgeschieden und ist zum Theil löslich in kaltem Wasser geworden. War dagegen die Mischung der Stärke und der Schwefelsäure während einer halben Stunde sich selbst überlassen, so ist die durch Alkohol ausgeschiedene Stärke vollständig löslich in kaltem Wasser.

*) Die erhaltene Flüssigkeit ist vollständig in kaltem Wasser löslich, sie enthält also kein Xyloidin.

Wird krystallisirte Essigsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bis 100° mit Stärke erhitzt, so geht die Umbildung in die lösliche Modification in 3—5 Stunden vor sich, ohne dass die Körner ihre Gestalt ändern oder sich auflösen. Sie sind nur gespalten, aber nicht aufgeblättert. Je nach der Dauer der Wirkung kann die Stärke in siedendem Wasser löslich werden.

Die gewöhnliche Essigsäure wirkt lebhafter auf die Stärke und kann die Umbildung in Dextrin unter denselben Umständen hervorbringen.

Eine concentrirte Lösung von geschmolzenem Zinkchlorür, das folglich keine freie Säure enthält, verwandelt in der Kälte die Stärke in Kleister. Dieser Kleister verflüssigt sich im Verlauf von einigen Stunden, bei Steigerung der Hitze bis 100° C. Die Mischung kann bis 140° erhitzt werden, ohne dass sich eine Spur Dextrin bildet, aber die durch Alkohol aus der zinkhaltigen Auflösung ausgeschiedene Stärke kann, je nach der Dauer der Reaction, vollständig in den in kaltem Wasser löslichen Zustand gebracht werden.

Wird endlich Stärke mit einer sehr concentrirten Lösung von kaustischem Kali oder Natron erwärmt, so verliert sie allen ihren Stickstoff in Form von Ammoniak. Ich habe mich von diesem Freiwerden des Ammoniaks nicht allein durch Lakmuspapier, sondern auch durch Platinchlorid überzeugt.

Auch in diesem Falle scheidet sich, wenn man nach Sättigung des kaustischen Alkalis durch Essigsäure Alkohol zusetzt, alle Stärke aus. Ein kleiner Theil davon ist löslich geworden, der grössere Theil ist in der unlöslichen Modification vorhanden und ist als solcher in kaltem, ja selbst in kochendem Wasser unlöslich.

Niemals bildet sich unter dem Einflusse einer concentrirten kaustischen Alkalilösung Dextrin.

Der desorganisirten, unlöslichen Stärke ist eigenthümlich, dass sie mit warmem Wasser keinen Kleister bildet, dagegen durch Einwirkung von Säuren in lösliche Stärke und hierauf in Dextrin übergeht.

Ich gebe in meiner Abhandlung einige Details, welche deutlich den Uebergang der unlöslichen Stärke in den entschieden löslichen Zustand zeigen werden.

Diese Versuche scheinen mir ausser Zweifel zu setzen, dass die Stärke, wie schon Payen gezeigt hat, in allen ihren Theilen unlöslich ist, obwohl sie aus Schichten verschiedenen Alters besteht, von denen die jüngsten leichter angegriffen werden.

Die folgenden Eigenschaften der löslichen Stärke dienen zur deutlichen Unterscheidung von Dextrin:

- 1) Sie wird durch Jodtinctur rein blau gefärbt.
- 2) Gerbsäure giebt damit einen Niederschlag, wie in der scheinbaren Lösung der gewöhnlichen Stärke.
- 3) Sie trübt Kalkwasser und schlägt Barytwasser nieder. Kohlensäure zersetzt ihre Verbindung mit Baryt nicht.
- 4) Sie wirkt auf das polarisirte Licht eben so wie Dextrin, aber stärker. Ihr Drehungsvermögen ist (α) ungefähr gleich 210° .

Die Auflösung der löslichen Stärke durchdringt leicht die Poren einer thierischen Membrane.

Endlich habe ich noch zu beweisen, dass die Auflösung der löslichen Stärke sich von der scheinbaren Lösung der gewöhnlichen Stärke unterscheidet.

Wenn man Stärkekleister mit Wasser kocht und filtrirt, so enthält die filtrirte Auflösung kaum mehr als 0,338 p.C. Stärke. Diese Auflösung trübt sich, wenn man sie im Wasserbade concentrirt, Stärke scheidet sich aus und die filtrirte Flüssigkeit enthält nicht mehr von der gelösten Substanz, als vor der Verdampfung. Eine Auflösung der löslichen Stärke kann im Gegentheil bis zur Syrupsconsistenz abgedampft werden, ohne sich zu trüben.

Ferner sei bemerkt, dass die Blaufärbung der Stärke durch Jod unabhängig von der geringen Menge stickstoffhaltiger Materie ist, welche sie enthält, da die Bläuung auch bei Stärke eintritt, deren Stickstoff in Form von Ammoniak durch kaustisches Kali entfernt worden ist.

Ich habe mich endlich überzeugt, dass die Stärke die Eigenschaft, durch Jod blau gefärbt zu werden, auch in Gegenwart von Speichel und andern thierischen Secretionen beibehält, und dass das Nichterscheinen der Färbung, welches bei Gegenwart geringer Mengen Alkalis beobachtet worden ist, hauptsächlich von einer die Färbung maskirenden thierischen Substanz abhängt.

Sobald die in dieser Richtung unternommenen Versuche beendet sind, werde ich sie ebenfalls veröffentlichen.

XXXI.

Ueber die Verseifung der Oele unter dem Einflusse der sie in den Samen begleitenden Stoffe.

Von

J. Pelouze.

(*Compt. rend. t. XL, No. 12. p. 605.*)

Seit wir aus Chevreul's Arbeit wissen, dass die Fette gleich Aethern oder Salzen angesehen werden können, und wir dadurch mit ihrer regelmässigen Spaltung unter dem Einflusse der Hydrate der Alkalien in besondere Säuren und in Glycerin, bekannt geworden sind, war es leicht vorherzusehen, dass sich analoge Reactionen auch unter andern Umständen zeigen würden. Es ist auch Fremy, indem er diese Arbeiten als Leitfaden benutzte, gelungen, zu beweisen, dass Oele, so wie Fette im Allgemeinen, vollständig durch concentrirte Schwefelsäure in Fettsäuren umgewandelt werden können.

Die vorhergehende Vereinigung der Schwefelsäure mit der Olein- und Margarinsäure, so wie mit dem Glycerin, hindert das Endresultat des Verseifungsprocesses nicht.

Ausser diesen zwei Arten der Verseifung, mit Basen