

dem Sinne verläuft, wie bei der Darstellung des Acetessigäthers von Wislicenus.

Das anfangs gelbliche Reaktionsprodukt wird nach Verdunstung des Aethers als rothbraune Masse erhalten, welche der Einwirkung des Bromessigsäureäthers ausgesetzt wurde. Sie erbitzt sich dabei stark und verwandelt sich in eine halbflüssige Masse, welche der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen wurde. Das wasserbelle, flüssige Destillat wurde hierauf sogleich mit alkoholischer Kalilauge verseift, wobei sich jedoch keine Spur von Citronensäure bildete. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Fällung der Glycolsäure, welche sich nebenbei gebildet hatte, mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung wurde durch Behandlung mit Aether eine unkrystallisirbare, etwas fettartig riechende, saure Flüssigkeit erhalten, welche gleichfalls syrupartige, in Wasser ungemein leicht lösliche Baryt- und Bleisalze lieferte, mit deren Studium ich eben beschäftigt bin. Ich habe allen Grund zu vermuthen, dass diese Säure die Aethylcitronensäure ist, welche durch Kalilauge nicht vollständig verseifbar ist, wie diess ja auch bei der Aethylglycolsäure der Fall ist.

Rom, Istituto chimico deli Università.

341. Karl Zulkowsky: Verhalten der Stärke gegen Glycerin.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Ich habe vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass Stärke von heissem Glycerin mit Leichtigkeit gelöst und hierbei in die lösliche Modifikation übergeführt wird und auf dieses Verhalten eine Methode der Darstellung von löslicher Stärke gegründet, welche mit Angabe mehrerer Eigenschaften des Umwandlungsproduktes publicirt wurde ¹⁾.

Vor Kurzem wurde von Horace Th. Brown und John Heron eine Monographie über Stärke in den Ann. Chem. Pharm. (199, 165) veröffentlicht, ohne dass dieser merkwürdigen Eigenschaft Erwähnung geschieht.

Die Kenntniss derselben scheint demnach nur geringe Verbreitung gefunden zu haben, und da ich seither über denselben Gegenstand neue Beobachtungen gemacht habe, so erlaube ich mir meine hierüber gesammelten Erfahrungen im folgenden Berichte bekannt zu geben.

Wenn man in 1 k concentrirten Glycerins circa 60 g zerriebener Stärke einrührt und das Ganze in einer Porzellanschale unter fort-

¹⁾ Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch. LXXII. Bd. 1875.

währendem Umrühren erhitzt, so findet zunächst ein starkes Aufquellen der Stärkekörnchen statt.

Aus der Mischung entweicht einige Zeit hindurch Wasserdampf, und ist die Temperatur auf circa 130° C. gestiegen, so nimmt die Consistenz so bedeutend zu, dass das Rühren nur mit Mühe fortgesetzt werden kann. Die Stärkekörnchen sind in diesem Augenblicke in eine formlose Masse übergegangen; das Ganze stellt einen zähen, durchscheinenden Kleister dar.

Wird die Temperatur weiter gesteigert, so nimmt die Consistenz wieder ab und bei etwa 170° C., wo die Masse ganz dünnflüssig erscheint, ist die Stärke gänzlich gelöst, so dass man durch die klar gewordene Flüssigkeit den Boden der Schale genau sehen kann. Wird endlich die Temperatur auf 190° C. gesteigert, bis das Glycerin in dichten Dämpfen aufzutreten beginnt, so ist die Stärke, mehr oder weniger vollständig, in die lösliche Modifikation übergegangen.

Zur Beurtheilung, ob diese Umwandlung in hinreichendem Maasse stattgefunden hat, dienen einige Tropfen der heissen Lösung, die man in Wasser fallen lässt. Bei stattfindender Trübung lässt sich aus deren Intensität ein Schluss ziehen, wie weit dieser Process seinem Ende nahegekommen ist, und bei vollständigem Klarbleiben ist die Umsetzung als eine vollständige anzusehen.

Lässt man die Glycerinlösung erkalten, so bleibt die Stärke gelöst; doch wird die Flüssigkeit bedeutend consistenter.

Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich die etwa unverändert gebliebene Stärke als Kleister aus und aus dem Filtrat lässt sich die löslich gewordene Stärke durch starken Weingeist ausfällen. Daraus geht hervor, dass beide Modifikationen der Stärke in Glycerin löslich sind.

Ich habe meine ersten Versuche mit Weizenstärke angestellt und seither Reisstärke und Kartoffelstärke diesem Process unterzogen. Es hat sich die interessante Thatsache ergeben, dass diese Stärkesorten ein ungleiches Verhalten zeigen.

Alle drei werden wohl vom Glycerin unter denselben Erscheinungen gelöst, aber die Umwandlung in die lösliche Modifikation erfolgt in verschiedenem Maasse. Kartoffelstärke geht ganz glatt und leicht in die lösliche Modifikation über, die Weizenstärke bedarf schon eines einstündigen Erhitzens bis 180 — 190° C., ohne dass damit das Ende der Reaktion völlig zu erreichen wäre, bei der Reisstärke endlich ist die Menge der unveränderten Stärke selbst bei einstündigem Erhitzen noch immer ziemlich beträchtlich. Deshalb ist für die Darstellung dieses Stärkepräparates die Kartoffelstärke unbedingt vorzuziehen.

Was nun die Abscheidung und Reindarstellung der löslichen Stärke anbelangt, so habe ich das von mir früher befolgte Verfahren ver-

einfacht. Die Glycerinstärkelösung lässt man sicherheitsshalber $\frac{1}{2}$ Stunde lang der Temperatur von 190° C. ausgesetzt, damit die Umwandlung ihr Ende erreiche, und, nachdem die Flüssigkeit auf 120° C. erkaltet ist, wird sie in einem dünnen Strahle in eine zwei- bis dreifache Menge starken Weingeistes gegossen.

Nach dem vollständigen Absitzen des hierbei entstehenden Niederschlages wird die Flüssigkeit abgehoben und eine neue Menge von Weingeist zugesetzt, wodurch der Niederschlag dichter wird. Nach dem Abhebern des zweiten Aufgusses wird die Stärke in nicht zu grossen Portionen durch ein Kattunfilter mit Hilfe einer Wasserluftpumpe abfiltrirt und so lange mit Weingeist gewaschen, bis das Filtrat kein Glycerin enthält ¹⁾; eine Operation, die wohl etwas Geduld erfordert, aber anstandslos zu Ende geführt werden kann ²⁾. Will man das gewaschene Produkt einer Reinigung unterziehen, dasselbe von den in der Kartoffelstärke vorkommenden, festen Verunreinigungen, wie Sand und dergleichen, befreien, so wird das erhaltene Präparat sofort in warmem Wasser gelöst, filtrirt und die klare Lösung während des Filtrirens in eine angemessene Menge starken Weingeistes gegossen. Der Niederschlag wird, wie ehemals, auf dem Filter gesammelt, jedoch mit starkem Weingeist nur so lange gewaschen, bis Wasser durch denselben verdrängt ist. An diesem Präparate wurden folgende Eigenschaften beobachtet:

1) Es löst sich im Wasser und selbst im verdünnten Weingeist sehr leicht auf. Diese Lösungen hinterlassen beim Eindampfen einen farblosen, durchsichtigen, harten und spröden, glasartigen Rückstand, welcher in Wasser unlöslich ist.

2) Concentrirte, wässrige Lösungen desselben gestehen nach einiger Zeit zu einer trüben Gallerte (Kleister); offenbar unter Rückbildung von unlöslicher Stärke.

3) Beim Trocknen schrumpft es zu harten, warzigen, kreideweissen Körnern zusammen und büsst hierbei seine Löslichkeit ein.

Deshalb muss das Präparat gleich nach dem Auswaschen in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

4) Die wässrige Lösung wird mit Jod prachtvoll blau gefärbt.

5) Kalk- und Barytwasser fällen diese Stärke aus der wässrigen Lösung.

¹⁾ Diese Prüfung besteht darin, dass man in ein Proberöhrchen das Filtrat mit einigen Tropfen Kupfervitriol versetzt und etwas Kalilauge zufügt. Erscheint die über dem Kupferhydroxyd stehende Flüssigkeit bläulich, dann ist Glycerin zugegen.

²⁾ Der glycerinhaltige Weingeist lässt sich am besten in der Weise verwenden, dass man denselben einer Destillation unterzieht. Das rückständige Glycerin lässt sich für eine zweite Stärkeportion benutzen und der abdestillirte Weingeist zum Fällen der gebildeten, löslichen Stärke.

6) Die wässrige Lösung dreht die Polarisationssebene stark nach rechts. Vergleicht man die von mir gemachten Wahrnehmungen mit denen früherer Beobachter, so ergibt sich, dass dieses Präparat ebenso wie Maschke's lösliche Stärke seine Löslichkeit beim Trocknen einbüsst; es scheinen demnach Beide identisch zu sein ¹⁾).

Béchamp, der auf mehrfache Weise lösliche Stärke erhielt, erwähnt dieser Eigenschaft nicht, es scheint daher sein Präparat von dem, welches Maschke und ich erhalten haben, verschieden zu sein ²⁾. Ich habe das Molekularrotationsvermögen des nach meiner Methode dargestellten und gereinigten Präparates in der Weise bestimmt, dass ich eine verdünnte Lösung ³⁾, deren Concentration durch eine Abdampfprobe festgestellt wurde, mit einem Wild'schen Apparate prüfte.

Eine solche Lösung enthielt in 100 ccm 2.5332 g und ergab eine Drehung von 9.54° Wild = 10.43 Biot. Daraus berechnet sich für diese Concentration

$$\alpha(j) = + 206.8^{\circ}.$$

Béchamp fand für sein Präparat eine Zahl, die von obiger sehr wenig abweicht, nämlich:

$$\alpha(j) = + 211^{\circ}.$$

Die oben geschilderte Darstellungsweise ist besonders für die Bereitung grösserer Mengen von reiner, löslicher Stärke geeignet. Da sich dieses Präparat in verschlossenen Gefässen beliebig lange unverändert aufbewahren lässt, so ist dasselbe bei der Ausführung von jodometrischen Arbeiten ein sehr geeignetes Material.

Aber auch für das Studium der Zersetzungen, welche die Stärke durch Diastase und Säuren erfährt, scheinen mir Stärkelösungen geeigneter zu sein, als gewöhnliche Stärke oder Stärkekleister; ich habe die Absicht das Verhalten dieses Präparates gegen Diastase und Schwefelsäure einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Chemisch-technologisches Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Brünn.

¹⁾ Gmelin-Kraut 4. Bd., 1. Abth., p. 540.

²⁾ Gmelin-Kraut 4. Bd., 1. Abth., p. 557.

³⁾ Concentrirte Lösungen sind wegen Rückbildung von unlöslicher Stärke nicht geeignet.