Beiträge zur Geschichte der Stärke und der Verwandlungen derselben;

von *Horace T. Brown* und *John Heron*.

(Hierzu Tafel I und II.)

Historisches.

Schon zu Anfang dieses Jahrhunderts wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf jene merkwürdigen Umwandlungen gelenkt, welche die Stärke unter dem Einflusse von Hitze, Säuren und gewissen pflanzlichen Extracten zu erleiden vermag.

Einerseits die bald in diesen Vorgängen für die Industrie erkannte Bedeutung und andererseits die Aufklärung, welche sich aus ihnen in mancher Hinsicht für die Physiologie der Pflanzen hoffen liefs, waren der Grund, dafs die Chemie der Stärke schnell ein Gegenstand allgemeiner, eifriger Forschung wurde. Und so ist seit 1811 fast kein Jahr vergangen, in dem nicht eine oder mehrere Arbeiten über Stärke und deren Umwandlungsproducte erschienen wären. Aus einem Verzeichnifs, das neuerdings der eine von uns angefertigt hat, ergiebt sich, dafs, wie wir beiläufig bemerken, über vierhundert solcher Abhandlungen vorliegen; unter diesen befinden sich, was wir kaum besonders zu erwähnen nöthig haben, höchst werthvolle und auf gedachtem Felde epochemachende. Hier mag es vielleicht geboten erscheinen, von den unserer gesammten heutigen Kenntnifs auf diesem Gebiete zu Grunde liegenden Entdeckungen die wichtigsten aufzuführen.

Im Jahre 1811 entdeckte *Vauquelin* *), dafs die Stärke, wenn etwas erhitzt, sich in eine in Wasser völlig lösliche

*) Bull. Pharm. 3, 54.

Substanz verwandelt, die viele der physikalischen Eigenschaften des arabischen Gummis besitzt. Um die gleiche Zeit fand Kirchhoff*), daß die Stärke beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen krystallisirbaren Zucker liefert und zwei Jahre später (1814) entdeckte der gleiche Chemiker, daß der im Korn enthaltene Pflanzeneiweißstoff eine ähnliche Umwandlung hervorzurufen im Stande sei und daß diese dem Eiweißstoff innewohnende Kraft bedeutend verstärkt werde, wenn man das Getreide vorher dem Malzungsverfahren aussetze**).

Im Jahre 1812 fand Vogel***), daß durch die Wirkung von heißer verdünnter Säure auf die Stärke außer dem Zucker noch ein gummiähnlicher Körper sich bilde. Eingehender ist dieses Gummi im Jahre 1833 beschrieben und untersucht worden†) von Biot und Persoz, welche demselben wegen seiner Eigenschaft, die Polarisationssebene beträchtlich nach rechts (dexter) abzulenken, den Namen Dextrin gaben. Biot und Persoz legten in ihrer Abhandlung den Grund zu den heutzutage gebräuchlichen, genauen optischen Verfahren, die in den Händen von Boudonneau, Musculus, O'Sullivan u. A. so wichtige Ergebnisse zu Tage gefördert haben.

Daß Stärke ein Reagens auf Jod ist, wurde schon 1813 von Stromeyer††) entdeckt, und die reducirende Wirkung der Stärkeproducte auf eine alkalische Kupferlösung wurde zuerst von Trommer†††) untersucht. Payen und Persoz stellten im Jahre 1833*) fest, daß die Wirkung eines Auf-

*) Schweigg. Journ. 4, 108.

**) Dasselbst 1815, 14, 389.

***) Dasselbst 5, 80.

†) Ann. chim. phys. [2] 52, 72.

††) Schweigg. Journ. 12, 349.

†††) Diese Annalen 39, 360.

*) Ann. chim. phys. 53, 73.

gusses von gemalztem Getreide auf die Stärke von der Gegenwart eines besondersartigen Verwandlungssagens herrührt, welches sie wegen der ihm innewohnen sollenden Eigenschaft, das Innere der Stärkekörnchen von deren Hülle zu scheiden, *Diastase* benannten.

Die wirkliche Zusammensetzung des Stärkekörnchens wurde zuerst von Fritzsche in einer werthvollen, von demselben im Jahre 1834 *) veröffentlichten Abhandlung nachgewiesen, welche einige Jahre darauf die Grundlage gebildet hat zu C. Nägeli's klassischen Untersuchungen über die Morphologie des Stärkemehlkorns; letztere finden sich in der vortrefflichen Monographie desselben, betitelt „Die Stärkekörner“ (Zürich 1858) zusammengefaßt.

Die im Jahre 1860 veröffentlichten Untersuchungen von Musculus ließen die Einwirkung der Schwefelsäure und der Diastase auf die Stärke in ganz neuem Lichte erstheinen. Bis dahin war man nämlich in dem Glauben, daß der bei dieser Reaction gebildete Zucker ein durch Wasserbindung aus Dextrin hervorgegangenes Product sei, und daß somit das Dextrin, isomerisch mit der Stärke, in der Mitte zwischen dieser und dem Zucker stehe. Musculus kam jedoch auf experimenteller Grundlage zu dem unabweisbaren Schlusse, daß diese Auffassung eine irrige sei, indem die durch Wasseraddition bewirkte Spaltung des Stärkemoleculs die gleichzeitige Bildung von Dextrin und Zucker ergebe **).

Ob zwar diese Anschauung zur Zeit starken Widerspruch fand und viele Chemiker, insbesondere Payen und Schwarzer, derselben entgegentraten, so hat solche doch Stich gehalten und wird heutigen Tages im Großen und Ganzen als richtig anerkannt.

*) Pogg. Ann. **33**, 129.

) Ann. chim. phys. [3] **60, 203; Compt. rend. **54**, 194.

Es würde uns zu weit führen, wollten wir auch nur im Umriss die vielfältigen, auf den genannten Entdeckungen fußenden Nachforschungen anzudeuten versuchen; wir begnügen uns also damit, den Gegenstand bei einem verhältnißmäßig neueren Datum aufzunehmen.

In einer Reihenfolge bemerkenswerther und höchst werthvoller, in der Zeitschrift der englischen chemischen Gesellschaft *) zwischen 1872 und 1876 erschienener Abhandlungen hat O'Sullivan nachgewiesen, daß der durch die Einwirkung von Diastase oder Säure auf die Stärke erzeugte Zucker nicht, wie bis dahin allgemein angenommen war, *Dextrose*, sondern ein saccharinartiger Zucker ist, mit bedeutend größerer optischer Thätigkeit als *Dextrose* und von weit geringerer reducirender Wirkung auf Fehling'sche Lösung.

Dieser Körper war vordem schon von de Saussure im Jahre 1819 **) isolirt worden, doch hatte dieser nur die krystallinische Beschaffenheit desselben und zwar mit großer Genauigkeit beschrieben. Der gleiche Körper wurde hinwiederum 1847 von Dubrunfaut ***) dargestellt, und letzterer erkannte denselben an seinen optischen Eigenschaften als eine besondere Zuckerart und benannte ihn *Maltose*. Doch blieben Dubrunfaut's Beobachtungen zur damaligen Zeit ziemlich unbeachtet und scheinen, bis O'Sullivan viele Jahre später die *Maltose* neu entdeckte, gänzlich in Vergessenheit gerathen zu sein.

Nachdem O'Sullivan die Haupteigenschaften der *Maltose* und des *Dextrins*, welche nebst *Dextrose* die einzigen aus Stärke zu gewinnenden Producte sind, festgestellt, suchte und

*) Journ. Chem. Soc. [2] 10, 579. Dasselbst [3] 2, 125. Dasselbst [3] 1, 478.

**) Ann. chim. phys. 11, 379.

***) Dasselbst [3] 21, 178.

fand er, in welcher besonderen Weisse die Stärke unter der Wirkung von Malzextract und der variirenden Temperaturverhältnisse gespalten wird. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen ließen ihn in Uebereinstimmung mit Musculus darauf schließen, daß die Verwandlung der Stärke in Dextrin und Maltose nicht einer stufenweisen Zersetzung durch Wasseraufnahme gleichkommt, bei welcher Dextrin zuerst und alsdann Maltose gebildet wird, sondern daß die beiden Körper durch Spaltung des Stärkemoleculs gleichzeitig und in äquivalenten Mengen entstehen.

Die Zersetzung der Stärke läßt sich, je nach der Temperatur, bei welcher sie vor sich geht, durch eine der drei folgenden Gleichungen zur Anschauung bringen :

Die Verwandlung entspricht der Gleichung (A), wenn Malzextract auf Stärkekleister bei einer Temperatur von unter 63° C. einwirkt, der Gleichung (B) bei einer Temperatur von 64° bis 68° oder 70° und der Gleichung (C) von 68 bis 70° bis zu der Temperatur, bei der das Verwandlungssagens zu wirken aufhört.

Obigen Gleichungen entspricht das spezifische Rotationsvermögen und das Kupferoxydreductionsvermögen der gemischten Verwandlungsproducte, wie folgt :

	(α) _D	Kupferoxydreductionsvermögen in Procenten
(A)	170,6°	44,1
(B)	191,8°	22,4
(C)	202,8°	11,3.

Die aus den obigen Verwandlungen sich ergebenden Dextrinarten gelten sämmtlich als identisch und sind fähig, bei fortgeführter Digestion der Lösung mit Malzextract durch langsame und allmälige Wasserbindung in Maltose überzugehen. Bei mehrstündiger Fortführung der Digestion fand sich, daß die Maltose anscheinend eine geringe Menge Dextrose oder eine Dextrosenmischung mit dem optischen Gesamtdrehungsvermögen von $(\alpha) + 67^\circ$ abgab. Diese Erzeugung von Dextrose wurde dem Umstande zugeschrieben, daß in dem zur Verwendung kommenden Malzextract stets ein geringes Quantum Säure sich vorfand.

O'Sullivan hält dafür, daß die in den drei Gleichungen dargestellten Ergebnisse von gewissen, durch die Hitze in der Natur des Verwandlungssagens hervorgebrachten Veränderungen, nicht aber von irgend welchem Unterschiede in der Gröfse des Stärkemoleculs herzuleiten sind.

Nach Märcker *) geben vier Stärkemolecule bei 60° C. drei Maltose und ein Dextrin; bei 65° geht das Quantum Maltose etwas herunter und bei noch höherer Temperatur liefern zwei Stärkemolecule ein Maltose und ein Dextrin. Hieraus schließt Märcker, daß vielleicht zwei diastatische Fermente vorhanden sind, von welchen das eine viel Maltose und wenig Dextrin erzeugt und bei verhältnißmäfsig niederer Temperatur erlischt, während das andere mehr Dextrin und weniger Maltose hervorzubringen vermag und bei einer höheren Temperatur zerstört wird. Das letztere Verwandlungssagens wirkt nicht auf das Dextrin, während eine frische, unerhitzte Diastase dasselbe rasch in Zucker verwandelt.

Im Juli vorigen Jahres haben Musculus und Gruber **) die Ergebnisse einer neuen Reihe von Versuchen mit Stärke

*) Landw. Versuchsstat. **22**, 69 und Ber. der Naturfor. München 1877.

) Bull. soc. chim. **20, 54.

beschrieben. Dieselben betrachten die Stärke als ein die Gruppe $C_{12}H_{20}O_{10}$ fünf bis sechs Mal enthaltendes Polysaccharid. Unter der Einwirkung der Diastase oder verdünnter Säuren finden in diesem Kohlehydrat eine Reihe Wasserbindungen und darauf folgender Zersetzungen statt, als deren Resultat Maltose und ein neues Dextrin von geringerem Moleculargewicht sich ergeben. Dieser Proceß geht schrittweise vor sich bis zum γ -Achroodextrin, welches dann, wahrscheinlich durch einfache Wasserbindung, in Maltose verwandelt wird. Die Verfasser stellen drei besondere Achroodextrine (d. h. Dextrine, die nicht von Jod gefärbt werden) auf, die durch ihre optische Thätigkeit und durch ihr Kupferoxydreductionsvermögen von einander unterschieden sind; es sind dieß folgende :

$(\alpha)_j$	Kupferoxydreductionsvermögen
Achroodextrin α 210°	12
Achroodextrin β 190°	12
Achroodextrin γ 150°	28.

Aus den Ergebnissen unserer eigenen Versuche wird es sich, sobald wir an die Beschreibung derselben gelangen, erweisen, daß auch wir triftige Gründe dafür haben, die Achroodextrinarten als nicht identisch hinzustellen. Wir haben dieselben in einigen ihrer Eigenschaften so verschieden von einander gefunden, daß dieß nur durch die Annahme einer mehr oder weniger complicirten Natur ihrer Molecule zu erklären ist. Unsere Ergebnisse wurden einige Monate vor dem Erscheinen der Musculus und Gruber'schen Abhandlung erzielt : Diese Thatsache erwähnen wir nicht etwa, um einen Streit über Prioritätsrechte an diese Entdeckung zu veranlassen, sondern nur, weil dieselbe der gedachten Theorie eine größere Wahrscheinlichkeit verleiht. Die optischen und übrigen Eigenschaften unserer Dextrinarten entsprechen indeß nicht denen der von Musculus und Gruber beschriebenen.

Musculus und Gruber gebrauchten bei ihren Versuchen aus Malz hergestellte, gefällte Diastase. Wir selber haben mit der nach **Hüfner's** Glycerinverfahren *) bereiteten sogenannten Diastase einige Versuche angestellt, jedoch gefunden, daß die Wirkung derselben sich je nach der Herstellungsweise bedeutend ändert. Durch wiederholte Lösung in Glycerin und Fällung mit Alkohol und Aether wird die Thätigkeit des Körpers stetig verringert, bis derselbe schließlich den Stärkekleister dünnflüssig macht, jedoch ohne irgend welche weitere Verwandlung zu erzeugen. Bei unseren sämtlichen nachfolgenden Untersuchungen haben wir uns deshalb eines kalten wässerigen Malzaufgusses als Verwandlungsmittels bedient, da derselbe bei gehöriger Vorsicht den höchsten Grad von Genauigkeit zuläfst.

Versuchsmethode.

Reinigung der Kartoffelstärke. — Sämtliche im Gegenwärtigen beschriebenen Versuche sind mit Kartoffelstärke angestellt worden, welche zuerst tüchtig in Wasser gewaschen und dann nacheinander mit einer sehr verdünnten Lösung von Kalihydrat und einer einprocentigen Lösung von Salzsäure behandelt wurde. Die Stärke wurde darauf zuerst vollständig in Wasser gewaschen, bis jede Spur von Säure verschwunden war, und dann bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Die derart zugerichtete Kartoffelstärke wird unter günstigen Verhältnissen vom Malzextract so vollständig verwandelt, daß dieselbe eine fast absolut durchsichtige Lösung ergibt, denn der Rückstand von ungefähr acht bis zehn Stärkekörnchen fällt fast gar nicht in's Gewicht. Derart behandelte Stärke läßt nicht mehr als 0,15 pC. Asche zurück. Feinkörnigere Stärke, wie z. B. die aus Welschkorn oder Reis

*) Journal für prakt. Chemie [2] 5, 372.

dargestellte, läßt sich nach dem obigen Verfahren nur schwierig rein erhalten und ist demgemäß zu den in dem Nachfolgenden zu beschreibenden Versuchen weniger geeignet.

Herstellung des Stärkekleisters. — Bei der Herstellung des Stärkekleisters ist wohl Bedacht zu nehmen, daß die Verwandlung in Gallerte vollständig vor sich gehe und daß die Masse durchaus homogene Beschaffenheit zeige, sonst ist es unmöglich, eine vollkommene Gleichartigkeit in den Ergebnissen zu erzielen. Zu diesem Behufe ist es am Besten, die Stärke mit einer genügenden Menge kalten Wassers zu mengen, bis dieselbe zu einem dünnen Brei wird und letzteren alsdann unter beständigem und schnellem Umrühren in Wasser von 100° einzugießen. Am Besten nimmt man 3 bis 5 Grm. Stärke per 100 CC. Der Kleister muß nicht zu dickflüssig sein, insbesondere wenn nur kleine Mengen Malzextract zur Anwendung kommen sollen.

Bereitung und Analyse des Malzextracts. — Das Malzextract wurde stets in folgender Weise zubereitet: 100 Grm. fein gemahlene helles Malz wurden mit 250 CC. destillirtem Wasser gemischt. Die Mischung wurde wohl umgerührt, dann 6 bis 12 Stunden stehen gelassen und alsdann völlig klar filtrirt. Die so gewonnene filtrirte Lösung hat, je nach der verwendeten Malzgattung, ein specifisches Gewicht von 1036 bis 1040 (Wasser = 1000); wir nennen dieselbe *das normale Malzextract*, und letzteres haben wir, soweit es nicht anders angegeben ist, durchgängig bei unseren Versuchen angewendet. Das specifische Gewicht, die optische Thätigkeit und das Kupferoxydreductionsvermögen des Malzextracts ist entweder in der ursprünglichen Flüssigkeit, ehe irgend welche Behandlung stattfindet, zu bestimmen, oder aber nach dem Erhitzen und Filtriren; es hängt dies von den Umständen ab, unter denen der Versuch ausgeführt wird.

Vorsichtsmafsregeln beim Einwirkenlassen von Malz-extract auf Stärke. — Vom Malzextract wird eine bestimmte Quantität aus einer Bürette oder einer genau graduirten Pipette in den Stärkebrei getropft, welcher inzwischen in einem Wasserbad auf die für die Verwandlung erforderliche Temperatur gebracht worden ist. Das Wasserbad wird mittelst eines Thermostats auf gleichförmiger Temperatur erhalten. Hierfür haben wir Page's Regulator ganz besonders zweckdienlich gefunden.

Sobald der Versuch zu Ende ist, läfst man die Flüssigkeit bis auf 15,5° C. erkalten, dann mißt man den Raumgehalt derselben, oder aber wiegt, wenn besondere Genauigkeit erforderlich ist, die Lösung und bestimmt das Volum nach dem specifischen Gewicht. Sollen, während der Verwandlungsproceß vor sich geht, Proben zur Untersuchung mit Jod herausgenommen werden, so sind solche mit einer Pipette sorgfältig abzumessen und später bei Bestimmung des Gesamtraumgehalts der Flüssigkeit in Abrechnung zu bringen.

Falls die Zeit der Verwandlung über 15 bis 20 Minuten hinausgeht und das zur Verwendung kommende Malzextract mehr als 2 bis 3 CC. per 100 CC. Stärkekleister beträgt, sollte ein wenig von dem Malzextract in einer besonderen Flasche während der gleichen Zeitdauer und unter denselben Wärmeverhältnissen wie die Verwandlungsflüssigkeit digerirt werden; in einem solchen Falle hat die Analyse des Malz-extracts *nach* der Einwirkung stattzufinden. Die Gründe für diese Vorsichtsmafsregel werden von selber klar werden, sobald wir zur Betrachtung der von der Hitze im Malzextract bewirkten Veränderungen gelangen.

Analyse der Stärkeverwandlungsproducte.

a) *Berechnung der festen Substanz.* — Die Lösung der Stärkeproducte ist nun zu analysiren. Zuerst wird das *speci-*

fische Gewicht derselben bei $15,5^{\circ}$ (Wasser bei $15,5^{\circ}$ als 1000 angenommen) bestimmt und mit dessen Hülfe die gesammte feste Masse per 100 CC. dadurch annähernd festgestellt, daß man das specifische Gewicht minus 1000 (Wasser = 1000) mit der Constanten 3,86 theilt *). Von der Summe des derart erzielten festen Stoffs ist das in je 100 CC. Malz-extract an festen Körpern Enthaltene abzuziehen. Die Differenz ergibt, wie viele Gramme Stärkeproducte per 100 CC. Flüssigkeit vorhanden sind.

b) *Bestimmung des Kupferoxydreductionsvermögens.* — Demnächst ist das Kupferoxydreductionsvermögen der Flüssig-

*) Diese Constante ist für Rohrzuckerlösungen vom specifischen Gewichte 1050 absolut richtig. Wir wissen wohl, daß der wirkliche Theilungscoefficient für Dextrin- und Maltoselösungen von ersterer etwas abweicht, doch hat dies auf unsere in Procenten ausgedrückten Resultate keinen Einfluß, da den im Gegenwärtigen gebrauchten Zahlen, die das specifische Rotationsvermögen von Maltose, Dextrose und Dextrin, sowie das Kupferoxydreductionsvermögen der Maltose und Dextrose darstellen, sämmtlich die gleiche Constante 3,86 zu Grunde liegt. Obzwar dieser Theiler auch noch für Rohrzuckerlösungen von 1 bis 10 pC. als ziemlich richtig betrachtet werden kann, so erweist sich derselbe doch für Lösungen von größerem specifischen Gewicht als zu hoch, da das Volumen, welches eine Gewichtseinheit Zucker in Lösungen von hohem specifischen Gewichte einnimmt, größer ist, als dasjenige derselben Gewichtseinheit in Lösungen von niederem specifischen Gewichte; oder in anderen Worten: wenn ein gegebenes Volumen einer concentrirten Rohrzuckerlösung mit einem gegebenen Volumen Wasser oder specifisch leichterer Zuckerlösung versetzt wird, so ist das sich ergebende Volumen geringer, als die Summe der beiden Volumina.

Die Ergebnisse unserer in dieser Richtung mit Rohrzucker angestellten Versuche sind in Tafel I, Figur 1 in Curvenform dargestellt. Diese Curve setzt uns in den Stand, auf den ersten Blick den für Lösungen vom specifischen Gewicht 1000 bis 1070 erforderlichen Theiler zu erkennen, mit Hülfe dessen sich die Quantität Zucker in Grammen per 100 CC. Flüssigkeit bestimmen läßt. Die Curve ist nahezu eine Parabel.

keit zu bestimmen. Dasselbe wird *gravimetrisch* mit Fehling'scher Kupferlösung ermittelt. Es muß hier vorsichtshalber die zu analysirende Flüssigkeit gewogen werden, denn da die zur Verwendung kommende Menge selten 5 bis 6 CC. übersteigt, so würde der geringste Fehler im Messen der Genauigkeit Eintrag thun. Man findet das Volumen der Flüssigkeit dadurch, daß man das Gewicht in Grammen durch das specifische Gewicht theilt. Man nimmt von der Flüssigkeit ein Quantum, genügend, um 0,2 bis 0,3 Grm. Kupferoxyd zu liefern. Die Reduction mit Fehling'scher Lösung geschieht auf die Dauer von 12 bis 15 Minuten in einem Wasserbade. Wenn irgend welche von den höheren Dextrinarten vorhanden sind, so ist es nicht rathsam, die Erhitzung länger währen zu lassen, da diese beim Erhitzen mit Kalilösung etwas verändert werden. Der Kupferoxydniederschlag wird filtrirt und getrocknet, dann durch Glühen oxydirt und hierauf gewogen.

Nunmehr ist das Gewicht des von 100 CC. der behandelten Flüssigkeit reducirten Kupferoxyds zu berechnen. Bezeichnet x dieses Gewicht, v den Rauminhalt der Flüssigkeit in Cubikcentimetern und w das Gewicht des Kupferoxyds, so ist :

$$x = \frac{100 w}{v}.$$

Vom Werthe für x ist abziehen das Kupferoxyd, welches der in 100 CC. der Verwandlungsflüssigkeit enthaltenen Anzahl Cubikcentimeter Malzextract entspricht *).

*) Durch dieses Verfahren, zuckerartige d. h. reducirende Substanzen zu bestimmen, lassen sich bei Beobachtung gehöriger Vorsicht überaus genaue und übereinstimmende Ergebnisse erzielen und die neuerdings von Soxhlet (Chem. Centralblatt, 8. Folge, 9. Jahrgang, S. 219) ausgesprochene Verurtheilung des gravimetrischen Verfahrens ist durchaus unbegründet. Wir halten uns zu dieser Behauptung um so mehr berechtigt, als wir durch eine dreijährige Praxis die Zuverlässigkeit jener Methode zu erproben Gelegenheit hatten.

c) *Bestimmung der optischen Thätigkeit.* — Es verbleibt nun noch die optische Thätigkeit der gedachten Substanz zu bestimmen. Alle optischen Beobachtungen wurden mit einem von Schmidt & Haensch in Berlin angefertigten Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat ausgeführt. Der Analysator, Polarisator und Compensator sind so gestellt, daß dieselben auf dem Nullpunkte einen Lichtkreis ergeben, der gleichförmig von der sogenannten Neutraltinte erleuchtet wird, welche an Brechbarkeit dem mittleren gelben Strahl des Sonnenspectrums entspricht. Die Lösungen der Stärkeverwandlungsproducte, die beinahe immer farblos waren, wurden fast durchgängig in einer 200 MM. langen Säule untersucht. In keinem einzigen Falle ist Thierkohle zur Entfärbung der Flüssigkeiten verwendet worden.

Untersuchung gefärbter Lösungen. — Um die geringe Schwierigkeit, welche die Farbe des Malzextracts bei der Untersuchung jener Flüssigkeit mit sich bringt, zu beseitigen, wurde eine 100 MM. lange Säule verwendet, welche dem am Vorderende des Apparats befindlichen überzähligen Nicol'schen Prisma eine geringe Drehung beibrachte, so zwar, daß dadurch einer etwaigen leichten Färbung der Lösung entgegen gewirkt wurde. Vermöge dieses dritten Nicol'schen Prismas wird der Soleil-Ventzke-Scheibler'sche Apparat für derartige Beobachtungen um so geeigneter, als bei feinen Untersuchungen die Entfärbung mittelst Kohle nicht als zuverlässig betrachtet werden kann; denn wenn auch beim Filtriren das zuerst Durchlaufende beseitigt wird, kommt es doch selten vor, daß das Filtrat einer viele linksdrehende Albuminoide enthaltenden Lösung genau dieselbe optische Thätigkeit besitzt, wie die ursprüngliche Flüssigkeit.

Bei dem von uns verwendeten Instrumente finden wir, daß 100 Th. der Scala 38,22 Bogengraden gleichkommen. Ist das Licht recht gut und die Lösung recht durchsichtig, so

übersteigt die Abweichung in der Gradbestimmung für ein geübtes Auge nicht $\frac{1}{10}$ eines Scalentheiles $\approx$ 2,3 Minuten der Kreiseintheilung *).

*) *Verhalten des Auges zur Neutraltinte.* — Bei dieser Gelegenheit wollen wir einer eigenthümlichen, beim Gebrauche des Polariskops sich einstellenden und unseres Wissens bislang noch unbeachtet gebliebenen Erscheinung erwähnen. Wenn der Apparat von Einem von uns Beiden genau auf Null gestellt ist, d. h. wenn die beiden Halbscheiben von der wahren Neutraltinte gleich erleuchtet sind, so finden wir, daß der Andere, um eine völlig gleiche Neutralität zu erzielen, den Compensator um $\frac{2}{10}$ einer Eintheilung nach Rechts verrücken muß. Zuerst glaubten wir, diese „persönliche Begleichung“, wenn wir es so nennen dürfen, habe ihren Grund darin, daß etwa Einer von uns Beiden für verschwindend kleine Farbenunterschiede ein besseres Empfindungsvermögen habe; wäre dem aber so, so müßte das weniger empfindliche Auge durch zwei auf je einer Seite des wahren Nullpunkts befindliche und von letzterem gleich weit abstehende Punkte sich befriedigen lassen, denn an diesen beiden Punkten wären dann die Farben in Tiefe einander gleich, jedoch in ihrer Stellung zu einander umgekehrt. Thatsächlich ist diese jedoch nicht der Fall, der Beobachtungsunterschied ist bei beiden stets in *einer und derselben Fichtung* und bleibt sich stets numerisch gleich. Zur Zeit vermögen wir für diese Erscheinung noch keine befriedigende Erklärung zu geben, glauben jedoch, daß eine solche im Bereich der physiologischen Optik gefunden werden dürfte. Die Untersuchung der Augenfeuchtigkeit (im Ochsenauge) durch Einen von uns Beiden hat die Thatsache offenbart, daß während die wässrige und die Glasfeuchtigkeit keinerlei Wirkung auf das planopolarisirte Licht hervorbringen, die Krystalllinse selber ein markirtes Linksdrehungsvermögen besitzt. Wir finden, daß ein 4,5 MM. dicker Linsendurchschnitt die Polarisations Ebene für die Neutraltinte um $1,34^\circ$ nach Links zu drehen vermag. Diese Linksdrehung ist eben so groß, wie die Rechtsdrehung einer 14 procentigen Rohrzuckerlösung in einer gleich dicken Schicht. Diese Eigenschaft der Krystalllinse dürfte möglicherweise mit der „persönlichen Begleichung“ des Polariskops in Verbindung stehen, kann jedoch nicht den directen und ausschließlichen Grund der Erscheinung abgeben, da eine circularpolarisirende Substanz, wenn solche zwischen das letzte Nicol'sche Prisma und das Auge tritt, keineswegs die relativen Nuancen der beiden Seiten der erleuchteten Scheibe zu ändern vermag.

Die auf dem 200 MM. langen Röhrchen abgelesene Ziffer wird durch 2 getheilt, und durch Correctur wird der durch das Malzextract verursachten Abweichung Rechnung getragen.

Nun haben wir drei unter Berücksichtigung des zur Verwendung gekommenen Malzextracts corrigirte Factoren für die Stärkeumwandlungsproducte erhalten, nämlich :

1) Die gesammten festen Bestandtheile, in Grammen per 100 CC. ausgedrückt (corrigirt);

2) das durch 100 CC. der Lösung reducirte Quantum Kupferoxyd (corrigirt);

3) die (corrigirte) optische Thätigkeit der Lösung in dem 100 MM. langen Rohre, in Scalentheilen des Soleil'schen Instruments ausgedrückt.

Von diesen Daten haben wir das specifische Drehungsvermögen der festen Masse sowie deren Kupferoxydreductionsvermögen in Procenten abzuleiten.

Das absolute specifische Drehungsvermögen eines Stoffs ist die Winkelabweichung eines Strahls von planopolarisirtem Lichte von bestimmter Brechbarkeit, der durch eine Schicht von dessen wässeriger Lösung geht, welche 1000 MM. dick ist und 10 Grm. von dem Stoffe per 100 CC. enthält. Wenn die dem mittleren gelben Strahl des Sonnenspectrums entsprechende Neutralfarbe zur Anwendung kommt, so wird das specifische Umdrehungsvermögen mit dem Symbol $[\alpha]_D$ bezeichnet, während $[\alpha]_D$ das specifische Drehungsvermögen für das dem weifsglühenden Natriumdampfe entströmende Licht darstellt *).

Bei Versuchen, wie wir sie hier beschreiben, muß das Quantum der in Lösung befindlichen Masse nothwendigerweise mittelst des specifischen Gewichts bestimmt werden, und da

*) Das Verhältniß von $[\alpha]_D$ zu $[\alpha]_D$ ist für Kohlehydrate = 24 : 21,54.

die Dichtigkeit der verschiedenen Kohlehydrate in Lösung etwas variirt, so leuchtet es ein, daß wenn zwei oder mehr solche Körper neben einander anwesend sind, die Feststellung der festen Masse viel zu complicirt wird. Aus diesem und dem noch triftigeren Grunde, daß die Lösungsichtigkeit der verschiedenen Kohlehydrate bisher nur sehr unvollkommen bestimmt ist, entschlossen wir uns, einen constanten und nicht variirenden Theiler zur Bestimmung der festen Masse anzunehmen, auf den sämtliche specifische Rotationskräfte zu beziehen sind. Dieser Theiler ist, wie schon oben bemerkt, $= 3,86$, und so oft derselbe zur Bestimmung der Constanten verwendet wird, fügen wir ihn dem gewöhnlichen Symbol für das specifische Rotationsvermögen folgendermaßen bei: $[\alpha]_D 3,86$. Um $[\alpha]_D 3,86$ in das absolute specifische Drehungsvermögen zu verwandeln, braucht nur die Winkelgröße in dem Verhältnisse von $3,86$ zum absoluten Theiler, sobald dieser ermittelt ist, vergrößert oder verringert zu werden.

Änderung des Drehungsvermögens mit der Concentration. — Die jüngsten Versuche von Tollens und von Schmitz über Dextrose und Rohrzucker *) deuten darauf hin, daß das specifische Drehungsvermögen dieser Körper nicht ein und dasselbe in concentrirten und in verdünnten Lösungen ist. Für Rohrzucker fand sowohl Tollens wie Schmitz, daß bei stark concentrirten Lösungen der Werth von $[\alpha]_D$ merklich geringer war als bei verdünnteren, während betreffs der Dextrose jener Beobachter bei stark concentrirten Lösungen eine merkliche Erhöhung im specifischen Drehungsvermögen wahrnahm.

Fernere Untersuchungen werden wahrscheinlich ähnliche Anomalien bei allen Kohlehydraten mit optischer Thätigkeit

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1531; **10**, 1403, 1414; **11**, 1807.

ergeben; da jedoch die beregten Erscheinungen nur bei stark concentrirten Lösungen beobachtet worden sind, so können unsere sämtlich mit verdünnten Lösungen angestellten Versuche in ihrer Genauigkeit hiervon nicht berührt werden.

Der Werth von $[\alpha]_{\text{D}}^{3,86}$ wird folgendermaßen ermittelt:
Es sei:

x = die vom specifischen Gewicht hergeleitete und für Malzextract corrigirte Grammzahl (per 100 CC.) der sämtlichen Stärkeverwandlungsproducte,

y = der auf dem 100 MM. Rohr abgelesene und bezüglich des Malzextracts corrigirte Stand der Lösung in Scalentheilen; so ist:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{3,86} = \frac{3,822 y}{x},$$

wo 3,822 eine Constante für das in Anwendung kommende Instrument, da 100 Scalentheile = 38,22°.

Kupferoxydreductionsvermögen (α) auf Dextrose als Norm bezogen. — Bei Ermittlung des Kupferoxydreducirungsvermögens eines Körpers hat O'Sullivan die Dextrose als Vergleichungsnorm angenommen. Das Kupferoxydreductionsvermögen definirt er als „das als Dextrose berechnete Quantum Kupferoxyd, welches 100 Th. reduciren“ *); wenn also das von 1 Grm. Dextrose reducirte Quantum Kupferoxyd bekannt ist, so stellt das nach dieser Zahl als Norm in Procenten berechnete, von 1 Grm. irgend eines anderen Stoffs reducirte Quantum Kupferoxyd das Kupferoxydreducirungsvermögen dieses Stoffs dar und wir bezeichnen dasselbe mit dem Symbol α . Hier hinwiederum, wie beim specifischen Drehungsvermögen, wird die Constante 3,86, wenn dieselbe zur Ermittlung des Werthes von α gedient hat, letzterem angefügt ($\alpha_{3,86}$).

Das von 1 Grm. Dextrose reducirte Quantum Kupferoxyd ist als = 2,205 Grm. ermittelt worden. Wir haben uns von

*) Journ. Chem. Soc. 1876, 2, 180.

der Richtigkeit dieses Coëfficienten durch wiederholte Versuche mit Dextrose überzeugt, welch' letztere sowohl durch Invertirung des Rohrzuckers, wie auch durch Einwirkung von Säure auf Stärke dargestellt worden war. Der Werth von $\alpha_{3,96}$ wird bestimmt durch die Formel :

$$\alpha_{3,96} = \frac{100 \gamma}{2,205 x},$$

wobei :

γ = Grammgewicht des von 100 CC. der Lösung reducirten Kupferoxyds mit Berichtigung für Malzextract und

x = Grammgewicht der sämtlichen Stärkeproducte per 100 CC., vom specifischen Gewicht hergeleitet und für Malzextract berichtigt.

Verhalten der Stärke gegen Malzextract.

Wirkung der Wärme auf Malzextract.

Änderung kalter Malzaufgüsse. — Bei früheren Versuchen mit Stärke, bei denen Malzextract zur Anwendung kam, war angenommen worden, daß die optische Thätigkeit, das Kupferoxydreductionsvermögen und der Procentsatz von festen Bestandtheilen im Extract nur geringem Wechsel unterworfen sei, und daß man nur diese Factoren für ein gegebenes Volum kalten Malzaufgusses oder für eine bestimmte, mit kaltem Wasser erschöpfte Gewichtsmenge Malz zu ermitteln brauche, um die für das Gemisch der Verwandlungsproducte nöthige Correction zu erhalten. Thatsächlich aber findet sich, daß frisch zubereitetes und filtrirtes Malzextract selbst bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen einer beständigen Veränderung unterliegt. Mit dieser Veränderung geht Hand in Hand eine allmähliche Erhöhung des specifischen Gewichts und des Kupferoxydreductionsvermögens und eine Verringerung in der optischen Thätigkeit. In der Kälte und bei Temperaturen unter 45° ist es nicht möglich, den Fortgang dieser Veränderungen

in seinen einzelnen Stadien lange zu beobachten, und zwar wegen der raschen Gährung, der kalte Malzaufgüsse besonders ausgesetzt sind.

Gährung kalter Malzaufgüsse. — Diese Gährung entspringt gewöhnlich dem Vorhandensein von *Bacillus subtilis* und dem bisweiligen Erscheinen von ein oder zwei kleinen Arten *Saccharomyces*. Wenn das Malzextract bei 40 bis 45° C. digerirt wird, so erscheint *Saccharomyces* nicht häufig, und die mit keinem anderen Organismus vermischten *) Bacilli machen in 48 Stunden ihren Kreislauf von Wachsthum und Entwicklung durch, welcher in Sporenbildung und einer gänzlichen Zersetzung der sporentragenden Reiser endet. Gleichzeitig werden Ströme von Kohlensäure und Wasserstoff in gleichen Verhältnissen erzeugt und *Buttersäure* erscheint in der Flüssigkeit. Wird Rohrzucker und kohlensaurer Kalk oder Zinkoxyd einem Kaltwassermalzextract hinzugefügt, so gewährt die auf 40 bis 45° C. gebrachte Mischung ein vortreffliches Mittel zur Gewinnung von Buttersäure und ermöglicht ein bequemes Studium der bei dem Proceß thätigen Organismen. In solchen Fällen bildet sich wenig oder gar keine Milchsäure, oder aber wird, wenn sie sich bildet, alsbald in Buttersäure verwandelt.

Einfluß der Wärme. — Die im Obigen besprochenen optischen und chemischen Veränderungen im Malzextract hängen in keinerlei Weise von dem Vorhandensein organisirter Fermente ab, da dieselben noch fortwähren, wenn das Malzextract einer Temperatur ausgesetzt worden ist, die hoch genug wäre, um der Gährthätigkeit solcher Organismen Einhalt zu gebieten. Bei 50° C. treten die Veränderungen sehr rasch und vollständig ein. Wird Malzextract einige Minuten lang über 50° erhitzt und nach dem Filtriren und Analysiren einige Zeit bei 50° digerirt,

*) Mitunter tritt *Sarcina* auf.

so gehen die vorerwähnten Veränderungen im specifischen Gewicht, der optischen Thätigkeit und dem Kupferoxydreducirungsvermögen um so weniger rasch und vollständig vor sich, je höher die Temperatur war, auf welche die Flüssigkeit erhitzt worden ist; woraus sich ergibt, daß die Hitze eine entschieden schwächende Wirkung auf das specielle Verwandelungsagens ausübt. Malzextract, welches über 76° erhitzt worden ist, erleidet bei nachfolgender mehrstündiger Digestion bei 50° C. wenig oder gar keine Veränderung; ein Beweis dafür, daß die Säuren des Malzextracts an den erwähnten Veränderungen keinen Antheil haben.

Das in dem Obigen Ausgeführte findet sich in den folgenden, einer langen Reihe von Versuchen entnommenen Beispielen erläutert.

Beispiele zur Veranschaulichung der Wirkung der Wärme auf filtrirtes Normalmalzextract.

	Bereitung und Behandlung des Malz-extracts	Feste Bestandtheile per 100 CC. in Grammen	Reducirtes Kupferoxyd per 100 CC. in Grammen	Abweichung in Scalentheilen der 100 MM. Röhre
1	Malzextract, eine Stunde lang auf 58° C. erhitzt	9,888	9,261	8,5
2	Dasselbe nach 16 Stunden langer Digestion bei 50° C.	10,025	11,798	6,8
8	Malzextract, schnell zubereitet (in einer Stunde)	9,129	4,857	8,8
4	Dasselbe 20 Minuten lang auf 60° C. erhitzt	9,295	6,200	8,8
5	Dasselbe 20 Minuten lang auf 60° C. erhitzt, filtrirt und dann 15 Stunden lang bei 55° C. digerirt	9,453	9,208	6,7
6	Malzextract, frisch bereitet	7,759	4,657	7,7
7	Dasselbe 15 Stunden lang bei 58° C. digerirt	7,979	7,454	6,3
8	Malzextract während 16 Stunden in der Kälte bereitet	9,956	8,653	8,5

	Bereitung und Behandlung des Malz-extracts	Feste Bestandtheile per 100 CC. in Grammen	Reducirtes Kupferoxyd per 100 CC. in Grammen	Abweichung in Scalentheilen der 100 MM. Röhre
9	Dasselbe 16 Stunden lang bei 55° C. digerirt	10,152	11,263	7,2
10	Nr. 8 20 Minuten lang auf 62° erhitzt	10,849	9,552	8,8
11	Nr. 10 16 Stunden lang bei 55° digerirt	—	11,002	7,5
12	Malzextract 20 Minuten lang auf 76° erhitzt	9,577	6,282	9,4
13	Dasselbe 16 Stunden lang bei 55° digerirt	9,549	6,146	9,2
14	Malzextract, schnell zubereitet und 15 Minuten lang gekocht	7,562	5,157	8,0
15	Dasselbe nach dem Kochen 16 Stunden lang bei 55° digerirt	7,523	5,020	8,3
16	Malzextract 20 Minuten lang auf 66° erhitzt	9,336	6,185	8,8
17	Dasselbe nach dem Erhitzen auf 66° 16 Stunden lang bei 55° digerirt .	9,401	7,633	8,5

Die beobachtetermaßen bei der Digestion des Malzextracts in einer gemäßigten Wärme stattfindende Erhöhung des specifischen Gewichts spricht dafür, daß der Aufguß eines oder mehrere der durch Wasseraufnahme zersetzbaren Kohlehydrate enthält.

Im Jahre 1875 entdeckte Kühnemann *) unter den löslichen Bestandtheilen des Gerstenmalzes den Rohrzucker; daraus folgerten wir, es sei möglich, daß die von der Zeit und der erhöhten Temperatur im Malzextract hervorgebrachten Veränderungen eine Invertirung dieses Körpers zum Grunde haben könnten.

Wenn die Veränderung in der Zusammensetzung sich insgesamt auf diesen Umstand zurückführen läßt, so leuchtet es ein, daß dann die beziehungsweise aus der Dichtigkeits-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 202, 387.

erhöhung der Lösung und aus der Erhöhung des Kupferoxyd-reductionsvermögens unabhängig von einander berechneten Mengen von Rohrzucker mit einander übereinstimmen müssen, abgesehen von Ungenauigkeiten in den Versuchen. Dieß ist aber thatsächlich nicht der Fall, wie aus den nachfolgenden Zahlen hervorgeht :

Nr. der in der vorausgehenden Tabelle angegebenen Versuche	Rohrzucker in Grammen per 100 CC., aus der durch die Invertirung bewirkten Vergrößerung des spec. Gewichts berechnet	Rohrzucker in Grammen per 100 CC., nach der Erhöhung in dem Kupferoxyd-reductionsvermögen berechnet
1 und 2	2,441	1,155
4 und 5	8,058	1,864
16 und 17	1,250	0,656

Bei den obigen Versuchen fand während der Digestion kein Niederschlag fester Bestandtheile statt. Die Aenderungen in der optischen Thätigkeit waren zu gering, um zuverlässige Daten für die Berechnung abzugeben; allein in allen den genannten Fällen war die Verminderung des Drehungsvermögens bedeutend geringer, als der Invertirung eines Quantum Rohrzucker, gleich dem in einer der obigen Rubriken vermerkten, entsprochen hätte.

Es ist demgemäß einleuchtend, daß die im Vorstehenden erwähnten Veränderungen in den Eigenschaften des Malz-extracts sich jedenfalls nicht vollständig auf das Vorhandensein von Rohrzucker zurückführen lassen. Wir haben uns indess von der Richtigkeit der Kühnemann'schen Beobachtungen überzeugt. Ein kalter wässeriger Malzaufguß enthält sicher eine sehr bemerkliche Menge Rohrzucker, und daß dieser letztere unter solchen Verhältnissen und durch Wärme begünstigt allmählig Wasser aufnimmt und dadurch eine Umsetzung erleidet, ergibt sich aus den nachfolgenden Versuchen durch welche überhaupt wohl jetzt zum ersten Male

klar erwiesen wird, daß Malz ein den Rohrzucker zu invertiren fähiges, unorganisirtes Ferment enthält.

Wirkung des Normalmalzextractes auf Rohrzucker.

Serie I.		Menge des inver- tirten Zuckers in Procen- ten
Rohrzuckerlösung, spec. Gewicht 1015,26; (α) 72,8°; 75 CC. Zuckerlösung mit 25 CC. Malz-extract.	(α)	
1. Rohrzuckerlösung 16 Stunden lang bei 55° ohne Hinzufügung von Malzextract digerirt	72,8°	0
2. 16 Stunden lang mit Malzextract in der Kälte in Berührung gelassen	69,3°	3,6
8. 16 Stunden lang der Einwirkung des Malz-extracts bei 55° ausgesetzt	52,6°	20,4
Serie II.		
Rohrzuckerlösung, spec. Gewicht 1015,78; 75 CC. mit 25 CC. Malzextract zusammengebracht. Dauer der Einwirkung stets 16 Stunden.		
4. Bei 45° mit Malzextract digerirt, welches vorher 20 Minuten lang auf 60° erhitzt worden war	66,2°	6,6
5. Bei 45° mit Malzextract digerirt, welches vorher 20 Minuten auf 65° erhitzt worden war	71,2°	1,6
6. Bei 45° mit Malzextract digerirt, welches vorher 15 Minuten lang zum Kochen erhitzt worden war	72,6°	0,2

Bei Versuch (2) war eine geringe Bacterienbildung bemerkbar, welche auf die Ergebnisse nicht ohne Einfluß geblieben sein mag. Bei den übrigen Versuchen ließ sich die ganze Zeit über keine Spur organischen Lebens bemerken, so daß dieselben also nicht den gleichen Einwand zulassen.

Aus den oben angeführten Versuchen ergibt sich, daß das invertirende Ferment des Malzextracts seine höchste Wirkung bei ungefähr 55° zu äußern vermag; bei 60° ist dieselbe beträchtlich geringer und bei 66° hört sie beinahe auf. Durch Kochen wird das Invertirungsvermögen gänzlich vernichtet. Die im Malzextract vorhandenen organischen Säuren

besitzen keine invertirende Wirkung, denn die geringe anscheinende Invertirung in Nr. 6. liegt vielleicht an einer Versuchungsungenauigkeit.

Grund der Unbeständigkeit des Kaltwassermalzextracts.

— Die unbeständige Natur des gewöhnlichen Kaltwassermalzextracts rührt unserer Ansicht nach hauptsächlich davon her, daß ein kleines Quantum Stärkeverwandlungsproducte in Lösung vorhanden ist, und dieß hinwiederum entspringt der Wirkung des Verwandlungssagens auf jene Körnchen, die theilweise desorganisirt worden sind, a) während des Keimens, b) während des Darrens, c) während der Zerkleinerung des Malzes. Unter allen diesen Verhältnissen, wie weiter unten nachgewiesen wird, werden die Stärkekörnchen von dem Verwandlungssagens angegriffen, und daraus ergiebt sich die rasche Erzeugung von Maltose und des niedrigsten Achroodextrins in der Reihe, welch letzteres dann vermöge der fortdauernden Wirkung des Malzextracts eine weitere Veränderung unter Addition von Wasser erleidet. Die bei fortgesetztem Digeriren des Malzextracts sich ergebenden Resultate lassen sich durch die gleichzeitige Wasseraufnahme von ein wenig Dextrin und die Invertirung des Rohrzuckers erklären. Sehr wohl möglich ist es, daß ein kalter wässeriger Malzaufguß andere der Wasseraufnahme fähige und direct dem Malz entstammende Kohlehydrate enthält, doch müssen wir uns die Erörterung dieses Punktes vorbehalten.

Wir haben von den im Malzextracte durch die Wärme erzeugten Veränderungen nur deshalb so eingehend gesprochen, weil es uns darum zu thun war, es klar zu machen, wie wichtig es bei allen Stärkeverwandlungsversuchen ist, eine zweite Probe des Malzextracts unter genau denselben Temperaturverhältnissen und eben so lange wie die Verwandlungsflüssigkeit selber zu digeriren und die bei Prüfung des Du-

plicats erhaltenen Werthe zur Correcction an jener zu verwenden.

Natur und Eigenschaften der Stärke und Stärkecellulose.

Die Stärkekörner sind aus scharf geschichteten Lagen aufgebaut, welche hauptsächlich aus einer von C. Nägeli Granulose genannten Substanz bestehen. Die äusseren Lagen sind in der Regel dichter als die dem Kerne näheren und der Wassergehalt derselben steigt von Aussen nach Innen zu. Jeder Theil des Körnchens enthält ausser Granulose noch kleine Quantitäten eines anderen, der Granulose nahe verwandten Körpers, dem neuere Beobachter den Namen Stärkecellulose beigelegt haben. Diesen Stoff finden wir vorwiegend in den Aussen-schichten des Stärkekorns, wenn nicht überhaupt das gesammte Aeufere desselben daraus besteht. Diese äussere Lage ist im Wachsthum die älteste, denn das Stärkekörnchen wächst von Aussen nach Innen mittelst *Intussusception*, d. h. das während des Wachsthums der Körnchen innerhalb des Protoplasmas der Pflanzenzelle von Aussen aufgenommene Bildungsmaterial wird zwischen die bereits bestehenden Partikeln in der Richtung der Oberfläche der Schichten abgelagert (C. Nägeli, die Stärkekörner).

Der Gegenwart dieser schützenden Cellulosenhülle ist es zuzuschreiben, dass auf die noch unversehrten Stärkekörner kaltes Wasser absolut keine Wirkung ausübt. Obgleich Wasser in hohem Grade von der Granulose selbst absorbiert wird, so kann sich doch von diesem letzteren, überaus colloidalen Stoffe Nichts in das ihn umgebende Mittel verbreiten. Wenn die äussere Hülle des Körnchens beim Abreiben durchbricht, so schwillt das Innere durch Aufnahme von Wasser stark auf, und ein kleines, alle Eigenschaften der löslichen Stärke besitzendes Körperquantum geht in Lösung über. Durch wiederholte Behandlung der durchbrochenen Stärkekörner mit kaltem

Wasser läßt sich der größte Theil der Granulose entfernen, während der größte Theil der Cellulose in Gestalt überaus dünner Schichten zurückbleibt, welche, ungleich der Granulose, von Jod nur schmutzig-gelb gefärbt werden. Die Granulose selber und das Wasser, das mit derselben nur kurze Zeit in Berührung gewesen, werden mit Jodlösung tief Indigoblau. Fr. Schulze*) hat Stärkecellulose dadurch erhalten, daß er Stärke mehrere Tage lang bei 60° mit einer 1 pC. Salzsäure enthaltenden gesättigten Kochsalzlösung digerirte.

Die gleiche Substanz hat auch C. Nägeli dadurch gewonnen, daß er Stärke bei 45 bis 55° C. mit Speichel behandelte, welch' letzterer ein nur die Granulose angreifendes und auflösendes Agens (das Ptyalin) enthält**).

Schließlich hat Fitz***) beobachtet, daß gewisse Schizomyceten die Granulose des Stärkekleisters leicht zum Gähren bringen, aber die Stärkecellulose dabei unberührt lassen.

Darstellung der Stärkecellulose. — Wir haben gefunden, daß die Wirkung des Malzextracts auf den Stärkekleister ohne Hitze ein einfaches Mittel abgibt, die Cellulose des Stärkekörnchens in großen Quantitäten zu gewinnen. Ein 5 bis 6 Grm. Stärke per 100 CC. enthaltender Stärkekleister wird, wenn völlig kalt, mit ungefähr einem Zehntel seines Volumens an frisch bereitetem Normalmalzextract behandelt. In etwa 4 bis 8 Minuten wird die Mischung völlig klar und läßt sich dann leicht filtriren. Wenn der auf dem Filter zurückbleibende flockige Körper durch Waschen mit kaltem Wasser vom Malzextract und den Verwandlungsproducten der Granulose befreit ist, so besteht derselbe nur noch aus sogenannter Stärkecellulose. Das Filtrat ist zuerst vollkommen klar, wird jedoch in

*) Henneberg's Journ. Landw., Neue Folge 7, 214.

**) Die Stärkekörner, S. 113.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 282.

wenigen Minuten trübe, in Folge der Abscheidung eines weiteren Quantum einer flockigen Substanz, welche, abgesehen von ihrer äusseren Structur, in keiner Weise von der eben abfiltrirten verschieden zu sein scheint. Diese weitere Abscheidung von Cellulose rührt davon her, dass die lösliche Stärke und die höheren Dextrinarten, die sich als erste Producte aus der Einwirkung des Malzextracts auf Granulose ergeben, von der Cellulose Einiges in Lösung zu erhalten vermögen; sowie jedoch die lösliche Stärke und die höheren Dextrinarten sich weiter verändern, scheidet sich der grösste Theil der Cellulose in unlöslicher Form aus. Die auf dem Filter zurückbleibende Masse besteht aus feinen Blättchen, welche die Form der geschwollenen Stärkekörner noch beibehalten haben, während der Niederschlag natürlich amorph ist.

Die derart abgeschiedene Stärkecellulose ist sowohl in kaltem Wasser, wie auch in Wasser von 70 bis 80° C. völlig unlöslich und wird von Lösungen löslicher Stärke oder höherer Dextrinarten nicht aufgenommen. Dass dieselbe jedoch unter gewissen Verhältnissen fähig ist, in Lösung zu gehen, ergibt sich aus den oben gemeldeten Thatsachen und aus der Unmöglichkeit, sie mit sehr verdünntem Stärkekleister (d. h. 1 bis 1,5 Grm. per 100 CC.) darzustellen *).

Verwandlung der unlöslichen Stärkecellulose und Abscheidung eines zweiten Körpers. — Auf unlösliche Stärkecellulose übt Malzextract weder in der Kälte, noch bei 60° C. eine Einwirkung aus; wir haben indeß Gründe zur Annahme, dass auf die lösliche Modification in der Kälte zwar nur lang-

*) C. Nägeli's Granulose ist ohne Zweifel identisch mit Payen und Persoz's Amidone (Ann. chim. phys. **56**, 837, 1884) und mit Guérin Varry's Amidine (Ann. chim. phys. **56**, 225); des letzteren Verfassers amidine tégumentaire und amidine soluble ist mit den löslichen und unlöslichen Varietäten der Stärkecellulose identisch.

sam, bei 50 bis 78° C. jedoch sehr rasch, eine Einwirkung vor sich geht. Beweise hierfür werden weiter unten beigebracht werden.

Durch Kochen mit Wasser verwandelt sich die Stärkcellulose grossentheils in lösliche Stärke; diese Lösung hat alle optischen Eigenschaften jenes Körpers und zeigt durch Jod die charakteristische Indigofarbe. Bei wiederholtem Kochen mit Wasser und häufigem Waschen bleibt schliesslich ein Körper zurück, welcher durch eine Fortsetzung des Verfahrens keine weitere Aenderung mehr erleidet. Dieser Körper ist ungefähr gleich einem Fünftel des ursprünglich behandelten Stoffes und ist leicht löslich in Kalilauge, unter deren Einwirkung er sich, bei höherer Temperatur digerirt, langsam in lösliche Stärke verwandelt.

Es folgt hieraus, dass unlösliche Stärkcellulose aus mindestens zwei Körpern besteht, von welchen der eine schnell von siedendem Wasser afficirt wird, der andere aber nicht. Diese beiden Körper müssen der Granulose sehr nahe verwandt sein, da die sämmtlichen drei Körper unter günstigen Verhältnissen lösliche Stärke als ihr erstes Verwandlungsproduct abgeben.

Das von uns aus gut gewaschener Kartoffelstärke mittelst des obigen Verfahrens gewonnene Quantum Stärkcellulose beläuft sich auf 2,0 bis 5,5 pC. je nach der Behandlung, welche die Stärke vorher beim Reinigungsprocess erfahren hat. Eine Kartoffelstärkeprobe, die durch lang anhaltendes Waschen mit stark verdünnter Kalilauge gereinigt worden war, ergab bei dem obigen Process 2,46 Cellulose, während eine andere Probe der gleichen Stärke, die nur einer ganz leichten Behandlung mit Alkali unterworfen worden war, volle 5,54 pC. lieferte.

Wenn die Stärkcellulose in verdünnter Kalilauge aufgelöst worden ist, so kann der grössere Theil derselben durch Essigsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure wieder niedergeschlagen

werden. Wird die alkalische Lösung auf gewöhnlicher Temperatur erhalten und alsbald mit Säure wieder gefällt, so findet man, daß ungefähr 30 pC. in lösliche Stärke verwandelt worden sind. Wird die Lösung in mäßiger Wärme digerirt, so wird mehr lösliche Stärke gebildet; in einem Falle konnten wir nach halbstündiger Digestion bei 60° nur 57,3 pC. der ursprünglichen Menge Cellulose durch Säure wieder ausfällen.

Das specifische Drehungsvermögen einer alkalischen Stärkcelluloselösung scheint sehr zu schwanken, steigt jedoch immer, wenn dieselbe einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. Wir fanden das specifische Rotationsvermögen einer frisch bereiteten Lösung, nach dem Quantum des darin vorhandenen Kohlehydrats berechnet, kaum höher als $(\alpha)_d$ 146°, und dasselbe stieg bei einige Minuten langem Erhitzen auf 60° C. bis $(\alpha)_d$ 173,6°. Die Vergrößerung des Drehungswinkels unter solchen Umständen entsteht aus der Verwandlung der Cellulose in lösliche Stärke. Die gesammte optische Thätigkeit der Lösung kann indeß nicht allein in dem Vorhandensein dieser letzteren Substanz ihren Grund haben; die Cellulose selber muß, während sie von der Kalilauge gelöst ist, auf das polarisirte Licht einigen Einfluß ausüben.

Wenn Kartoffelstärke unter der Wirkung des Malzextracts bei mehr als 45° C. verwandelt wird, so scheidet sich die Cellulose nur aus, insofern der Kleister sehr dickflüssig und das Malzextract in ungenügender Quantität vorhanden ist; daher ist es klar, daß die Stärkcellulose im Augenblicke ihrer Abscheidung von der Granulose unter diesen Umständen leicht löslich sein muß.

Auf dieser Thatsache fußend haben wir versucht, die auf dem oben beschriebenen kalten Wege gewonnene Stärkcellulose dadurch wieder aufzulösen, daß wir dieselbe in kleinen Quantitäten in einem dünnen Stärkebrei vertheilten und das Gemenge mit Malzextract bei 65° behandelten. Es ist uns

aber niemals gelungen, auf diesem Wege eine Lösung auch nur eines kleinen Theiles der Cellulose zu erzielen. Unserer Anschauung nach sind zwischen den löslichen und unlöslichen Arten Stärkcellulose eben so markirte Unterschiede vorhanden, wie zwischen geronnenem und nicht geronnenem Eiweiss.

Stärkekleister.

Verschiedene Klebrigkeit. — Wenn Stärke mit heissem Wasser behandelt wird, so schwillt der Inhalt der Körnchen vermöge der starken Aufnahme von Wasser beträchtlich an und bildet schliesslich in Folge des Durchbruchs der Hülle eine sehr klebrige Flüssigkeit, die als Stärkekleister bekannt ist.

Durch geringe Schwankungen in der Behandlung der Stärke, während des Reinigungs- und Trocknungsprocesses, entstehen merkliche Unterschiede in der Klebrigkeit dieses Kleisters. Ist die Stärke mit Kali und Säure behandelt worden, so entsteht unter sonst gleichen Umständen ein weniger klebriger Kleister, als wenn ein anderes Verfahren befolgt wird. Auch haben wir sehr grosse Schwankungen in der Consistenz des sich ergebenden Kleisters bei nur geringer Abänderung der Art und Weise, wie die Stärke getrocknet wird, beobachtet. Langsam und in niedriger Temperatur getrocknete Stärke liefert stets eine klebrigere Lösung, als eine in höherer Temperatur rasch getrocknete. Die nachfolgenden an verschiedenen Partien einer und derselben Kartoffelstärkeprobe angestellten Versuche werden das Gesagte erläutern. Als Maass für die relative Klebrigkeit des Kleisters diente das Gewicht, das erforderlich war, um in denselben jeweils eine dünne Glasscheibe von $\frac{5}{8}$ Zoll im Durchmesser einsinken zu machen. In jedem einzelnen Falle war der Brei aus 3 Grm. Stärke auf 100 CC. Wasser hergestellt; da jedoch die Stärkeproben nicht sämmtlich das gleiche Quantum Feuchtigkeit enthielten, so sind die

Beobachtungen auf gleiche Gewichtsmengen von trockener Stärke umgerechnet.

- I. Zuerst, sehr feucht, bei 50° C. und dann bei 100° 24 Stunden lang getrocknet.
- II. Zuerst, sehr feucht, bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe und dann bei 100° 24 Stunden lang im Luftbade getrocknet.
- III. Unter der Luftpumpe und schließlich bei einer Temperatur von nicht über 30° C. getrocknet.

Relative Klebrigkeit des aus den obigen Proben hergestellten Kleisters, I als Einheit angenommen :

- I. 1,000.
- II. 2,306.
- III. 3,288.

Die Unterschiede in dem Grad der Klebrigkeit sind überaus merkwürdig und waren kaum vorauszusehen. Wenn die neuerdings von Whewell*) gemachte Angabe richtig ist, daß der gewerbliche Werth der Stärke je nach ihrer Fähigkeit, einen mehr oder minder klebrigen Kleister zu liefern, variiert, so haben wir hier eine für den Stärkefabrikanten höchst bedeutungsvolle Thatsache, welche unseres Wissens bisher noch ganz unbemerkt geblieben ist.

Specifisches Gewicht der Stärke in Kleisterform. — Die nachfolgenden Versuche sind angestellt worden zur Ermittlung des specifischen Gewichts der Stärke (Granulose plus Stärkcellulose) in Kleisterform.

Versuch I 2,2500 Grm. vollkommen wasserfreier Stärke wurden mit kochendem Wasser in Gallerte verwandelt und das Volumen annähernd bis auf 100 CC. bei 15,5° gebracht. Das absolute Gewicht des Kleisters war 100,78 und sein specifisches Gewicht bei 15,5° 1008,95, folglich war das Volumen = 99,88 CC. und 100 CC. von dieser Flüssigkeit würden 2,2527 Grm. trockene Stärke enthalten. Das aus diesen Zahlen berechnete specifische Gewicht der Stärke in Kleisterform ist = 1,658 bei 15,5°. Ein anderer ähnlicher Versuch ergab 1,662.

*) Chem. News 89, 97.

Das Mittel dieser beiden nahezu übereinstimmenden Versuche ergibt 1,66 als das specifische Gewicht der Stärke in schwachen Lösungen.

Aus dieser Zahl läßt sich der Theiler berechnen, der für Stärkekleister erforderlich ist, um specifische Gewichte in Gramme der trockenen Substanz per 100 CC. zu verwandeln. Die allgemeine Formel ist :

$$x = 10 \left(1 - \frac{1}{y} \right),$$

wo x den erforderlichen Theiler und y das spec. Gewicht des Körpers in Lösung bei 15,5° C. im Vergleich zu Wasser von gleicher Temperatur bezeichnet. Im obigen Falle ist $x = 3,976$ *).

Löslichkeit der Granulose. — Es haben sich von Zeit zu Zeit grofse Meinungsverschiedenheiten darüber bemerklich gemacht, ob *Granulose* in dem Stärkekleister in einer wirklichen Lösung, oder aber in feine Partikelchen vertheilt vorhanden ist. Die Möglichkeit, einen grofsen Theil der Granulose von einem mäfsig dicken Kleister mit den gewöhnlichen Filtrirmethoden zu scheiden, scheint auf den ersten Blick für die letztere Anschauung zu sprechen, doch ist dieselbe damit noch keineswegs erwiesen, wie sich aus dem Nachfolgenden ergibt.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs *lösliche Stärke* fähig ist, mit Wasser eine vollkommene Lösung zu bilden, trotzdem haben wir gefunden, dafs eine Lösung dieses Körpers beim Filtriren durch eine dünne poröse Thonwand unter geringem Drucke das Meiste von ihrer festen Masse einbüfst : eine poröse Zwischenwand dieser Art läßt das weniger colloidale Dextrin und sämtliche Krystalloide frei durchgehen.

*) Ist x die bekannte und y die gesuchte Gröfse, so nimmt die Formel die Gestalt an :

$$y = \frac{1}{1 - \frac{x}{10}}.$$

Diese und ähnliche Erscheinungen lassen sich unserer Ansicht nach folgendermaßen erklären: Wir haben Grund zur Annahme, daß die chemischen Molecule der Colloïde in der Regel viel zusammengesetzter sind, als diejenigen der Krystalloïde. Das Gleiche läßt sich wahrscheinlich von dem Verhältnisse zwischen den Lösungsmoleculen der beiden Körperarten sagen; denn das Lösungsmolecul ist um so größer, je vollkommener colloïdal ein Körper ist. Sind die Poren des Filters im Vergleich zur Größe des Lösungsmoleculs eines Körpers entsprechend eng genug, so wird dieses auf seinem Wege durch das Filter aufgehalten, während andere Körper mit kleineren Lösungsmoleculen mit Leichtigkeit durchkommen können.

Stärkekleister (zum größten Theil aus Granulose bestehend) ist eines der vollkommensten Colloïde, welche man kennt, und da das Lösungsmolecul desselben sehr groß ist, so dringt dasselbe nur schwer durch die engen Poren von gewöhnlichem Filtrirpapier. Andererseits hat das weniger vollkommene Colloïd, die lösliche Stärke, ein kleineres Lösungsmolecul als die Granulose und dringt leicht durch gewöhnliches Filtrirpapier, jedoch nicht durch die sehr kleinen Poren einer Thonwand; diese wird indeß von den minder colloïdalen Dextrinarten und mit besonderer Leichtigkeit von allen Krystalloïden durchdrungen.

Unserer Ansicht nach läßt sich die Frage, ob die Granulose in dem Stärkekleister in Lösung oder nur suspendirt vorhanden ist, auf eine andere Weise aufhellen. Wir wissen, daß in den meisten Fällen das aus Körper und Flüssigkeit berechnete Volumen einer Lösung größer ist, als das beobachtete, oder mit anderen Worten, daß das specifische Gewicht eines Körpers in Lösung größer ist, als wenn er nur in einer Flüssigkeit suspendirt sich befindet. Wir haben gezeigt, daß das specifische Gewicht der Stärke in Kleisterform = 1,66 ist. Nun hat aber Stärke, wenn mit Wasser in Gallerte verwan-

delt und dann mit Weingeist gefällt, nach vollkommenem Trocknen ein spezifisches Gewicht von 1,513. Daher ist es überaus wahrscheinlich, daß die Granulose im Stärkekleister in Form einer wahren Lösung existirt.

Optische Thätigkeit des Stärkekleisters. — Die Ermittelung der optischen Thätigkeit des Stärkekleisters bietet bedeutende Schwierigkeit dar wegen des Mangels an Durchsichtigkeit bei der Flüssigkeit und der Schwierigkeiten, die sich dem Filtriren einer so klebrigen Lösung entgegenstellen. Gute Beobachtungsdaten lassen sich mit Stärkekleister bei mehr als 1 Grm. fester Substanz auf 100 CC. nicht erzielen, und auch bei weniger als 1 Grm. nur dann, wenn die Stärke vorher mit verdünnter Kalilauge zur Entfernung eines Theils der Cellulose behandelt worden ist.

Die folgenden Ergebnisse sind mit in Gallerte verwandelter Stärke erzielt worden. Das Quantum fester gelöster Substanz betrug im ersteren Falle 1,054 Grm. per 100 CC., im zweiten 1,00 Grm.

	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{\text{absolut}}$
I.	202,1°	208,8°
II.	201,1°	207,3°.

Bei halbstündigem Kochen von II. wurde die Flüssigkeit weit durchsichtiger und ihre optische Thätigkeit merklich erhöht.

II. (nach dem Kochen)	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{\text{absolut}}$
	213,3°	219,5°

Diese Vergrößerung des Winkels entsteht daraus, daß die Stärkcellulose in lösliche Stärke verwandelt wurde.

W. Nägeli fand das spezifische Drehungsvermögen eines dünnen gekochten Stärkekleisters $[\alpha] = 198^\circ$. Da indess die betreffenden Lösungen nur 0,16 Grm. feste Substanz auf 100 CC. enthielten, so können wir diese annähernde Genauigkeit nur als zufällig ansehen.

Wirkung von KHO auf Stärkekleister. Stärke-Kaliverbindung. — Wenn dem Stärkekleister eine etwas starke Kalilösung hinzugefügt wird, so wird die vorher buntschillernde Flüssigkeit vollkommen durchsichtig, ohne dafs in der Klebrigkeit derselben eine Veränderung stattfände. Diese Erhöhung in der Durchsichtigkeit hat die Lösung der vorher suspendirt gewesenen Cellulosehüllen zum Grunde. Die optische Thätigkeit der Lösung wird gleichzeitig durch den Zutritt der ersten Theile der Kalilauge bedeutend verringert, steigt jedoch wieder bis zu ihrer ursprünglichen Höhe und bisweilen etwas höher, wenn das Alkali mit Essigsäure oder Kohlensäure neutralisirt wird. Diese Erscheinungen sind durch die Bildung einer bestimmten Verbindung von Stärke mit dem Kalihydrat bedingt. Ein derartiger Körper ist von Schmidt*) und von Ventzke**) beschrieben worden; der letztere Beobachter behauptet jedoch irrthümlich, dafs derselbe auf polarisirtes Licht nicht wirke, was unrichtig ist.

Die nachfolgenden Zahlen haben wir für das specifische Drehungsvermögen der Stärke-Kaliverbindung ermittelt; dieselben sind nach dem in der Verbindung vorhandenen Stärkequantum berechnet :

	Stärke mit KHO	Nach dem Ansäuern mit Essigsäure.
	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
1.	172,3°	198,8°
2.	169,4°	200,3°
3.	171,0°	—
4.	174,2°	206,8°.

Bei einem anderen Versuche, in dem die Kaliverbindung mit Kohlensäure zersetzt ward, wurden die folgenden Ergebnisse erzielt :

*) Diese Annalen 51, 31.

**) Journal für prakt. Chemie 25, 65.

	Stärke mit KHO	Nach Zersetzung mit CO ₂
	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
5.	166,9°	216,9°.

Bei diesen Versuchen entstand nicht eine Spur von Kupferoxyd reducirendem Zucker, noch auch wurde eine irgendwie beträchtliche Menge löslicher Stärke erzeugt, sofern nicht das Digeriren mit Kalilauge eine Zeit lang bei hoher Temperatur fortgesetzt wurde. Nach dem Ansäuern verblieb die Lösung durchsichtig und besaß die gleiche oder nahezu die gleiche Klebrigkeit wie der ursprüngliche Stärkekleister.

Wenn lösliche Stärke mit Kalilauge behandelt wird, so ist die optische Thätigkeit der sich ergebenden Verbindung $[\alpha]_D^{20} = 182,6^\circ$, während die der löslichen Stärke selber $[\alpha]_D^{20} = 216^\circ$ ist. Durch sorgfältige partielle Fällung mit Alkohol läßt sich aus einem gekochten Stärkekleister in kleinen Quantitäten ein mit genau diesen Eigenschaften ausgestatteter und in heißem Wasser vollkommen löslicher Körper abscheiden. Derselbe ist in verdünntem Weingeist löslicher als Granulose und wird demgemäß, wenn letztere durch Weingeist schon gefällt ist, noch in Lösung vorgefunden. Dem wechselnden Mengenverhältniß zwischen löslicher Stärke und Stärkcellulose ist unzweifelhaft der Mangel an größerer Uebereinstimmung in den obigen Winkelgrößen für Stärkekleister zuzuschreiben. Der Werth von $[\alpha]_D$ für die reine Kaliverbindung der Granulose ist wahrscheinlich 165 bis 168°.

Eigenschaften der Maltose.

Beim Bestimmen der in einer Lösung von Stärkeverwandlungsproducten vorhandenen Maltose mittelst der gravimetrischen Kupferoxydmethode haben wir durchgängig den für die Mischung berechneten Werth von $[\alpha]_D$ höher gefunden, als das specifische Drehungsvermögen beobachtet wurde. Diesen Mangel an Uebereinstimmung wußten wir uns eine Zeitlang durchaus nicht

zu erklären. Derselbe war sowohl in Bezug auf Richtung als auch Betrag so beständig, daß er gewiß nicht in Versuchungengenauigkeiten, noch auch allem Anscheine nach in der Erzeugung von etwas Dextrose seinen Grund haben konnte, sonst hätte der Unterschied eine stets aufwärts steigende Tendenz erkennen lassen müssen, was nicht der Fall war. Die einzig mögliche Erklärung schien zu sein: Entweder daß das specifische Rotationsvermögen von Maltose und Dextrin zu hoch angenommen, oder der von O'Sullivan für das Kupferoxydreducirungsvermögen der Maltose aufgestellte Coëfficient 65 zu hoch gegriffen war. Letzteres schien weitaus das Wahrscheinlichere, da wir bemerkten, daß der Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Zahlen mit dem Procentsatz der Maltose Schritt hielt, also bei den vollständigsten Verwandlungen am Größten war und beinahe verschwand, wenn die Maltose 10 bis 15 pC. nicht überstieg.

Um diesem wichtigen Punkte auf den Grund zu kommen bereiteten wir zu verschiedenen Malen nach dem von O'Sullivan empfohlenen Verfahren Maltose, d. h. es wurde die syrupartige Masse, die durch Verdampfung einer aus Stärke bereiteten Lösung von Dextrin und Maltose gewonnen wird, mit Weingeist ausgezogen. Hierbei wurde auf eine möglichst vollständige Umwandlung unter den weiter unten angegebenen Verhältnissen geachtet. Die Maltose wurde nach dem Auskrystallisiren mit Alkohol gewaschen und wieder krystallisiren gelassen, bis die Eigenschaften derselben sich constant erwiesen. Mit geschicktem Operiren läßt sich dieser Punkt nach der zweiten Umkrystallisirung erreichen.

Lösungsdichtigkeit. — Wasserfreie Maltose hat unserer Beobachtung nach ein etwas höheres specifisches Gewicht in Lösung, als Rohrzucker in einer Lösung von gleicher Dichte. Eine auf 100 CC. 5,0655 Grm. wasserfreier Maltose enthaltende Lösung hat bei 15,5° ein specifisches Gewicht von

1019,915, demgemäß ist der bei einer Fünfgrammlösung zur Berechnung der Grammenzahl auf 100 CC. anzuwendende Theiler = 3,9314.

Specificsches Drehungsvermögen. — Das specificsche Drehungsvermögen stellte sich bei mehreren verschiedenen Versuchen folgendermaßen heraus :

Specificsches Rotationsvermögen der Maltose :		
	$[\alpha]_{D,88}$	$[\alpha]_{\text{absolut}}$
1.	150,7°	—
2.	150,9°	—
3.	150,1°	—
4.	150,0°	—
Mittel	154,0°	153,1°.

Das specificsche Drehungsvermögen nach O'Sullivan ist $[\alpha]_{D,88} = 150,0^{\circ}$, und die von ihm angeführten Versuche ergeben $150,2^{\circ}$ als Durchschnittswinkel, was einen mit dem unsrigen beinahe genau übereinstimmenden Werth ergibt.

Kupferoxydreducirungsvermögen. — Wir haben das Kupferoxydreducirungsvermögen von mehreren Proben reiner Maltose sorgfältig bestimmt und unabänderlich einen geringeren Werth als den gewöhnlich angenommenen von 65 erhalten. Nachstehend einige unserer Resultate.

Kupferoxydreducirungsvermögen der Maltose :		
	$x_{D,88}$	% absolut
1.	61,0	—
2.	60,69	—
3.	60,1	—
4.	60,67	—
5.	61,11	—
6.	61,28	—
Mittlerer Werth	60,8	61,9.

Die Zahlen können möglicherweise etwas zu niedrig ausgefallen sein, jedoch gewiss nicht um mehr als 0,5. Wir haben 61,0 als den wahren Werth von $x_{D,88}$ für Maltose angenommen und finden, daß, wenn dieser Werth statt 65,0 in

unseren Versuchen gebraucht wird, die berechneten und beobachteten Ergebnisse so nahe wie nur irgend möglich miteinander übereinstimmen.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Maltose. — Wir haben die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Maltose genau untersucht.

Nach O'Sullivan ist das Ergebniss der Wirkung der verdünnten Säure die Entstehung von Dextrose oder einer Mischung von Dextrosen mit einer gesammten optischen Thätigkeit von $[\alpha]_D + 67,0^\circ$ *).

Tollens **) hat von den Endproducten der Wirkung verdünnter Säure auf Stärke eine Dextrose abgeschieden, welche alle Eigenschaften der beim Invertiren des Rohrzuckers gewonnenen hat. Das specifische Rotationsvermögen war nach Tollens $[\alpha]_D 53,1^\circ = [\alpha]_D 59,1^\circ$. Wir haben dieselbe Stärkedextrose bereitet und finden deren specifisches Drehungsvermögen bei 5- bis 10procentigen Lösungen $[\alpha]_D 3,88 = 58,65^\circ$. Unsere Versuche deuten diese Dextrose als *einziges* Endproduct der durch Wasseraufnahme bewirkten Zersetzung der Maltose an.

Die besten Verhältnisse für einen günstigen Erfolg dieses durch Säure eingeleiteten Verwandlungsprocesses der Maltose werden nach unserer Erfahrung dadurch erzielt, dafs man die Lösung eine lange Zeit hindurch bei einer Temperatur von nicht über 80 bis 90° C. digerirt. Wenn man über diese Grenze nicht hinausgeht, so läuft man keine Gefahr, die Dextrose in uncharakterisirbare Substanzen zu verwandeln, welche die Lösung mehr oder minder färben.

Die ersten Stufen der Wasserbindung finden ziemlich rasch aufeinander statt. Das specifische Gewicht der Lösung

*) Journ. Chem. Soc. 1876, 2, 139.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 1582.

steigt mit dem Niedergehen ihrer optischen Thätigkeit. Bedarf es eines weiteren Beweises als des bereits von O'Sullivan gegebenen dafür, daß Maltose ein Zucker von der $C_{12}H_{22}O_{11}$ -Gattung ist, so ergibt sich solcher aus diesem bedeutenden Steigen des specifischen Gewichts und der damit verbundenen Raumverminderung — ein für die Wasserbindung untrügliches Zeichen. In dieser Beziehung finden bei Maltose die gleichen Erscheinungen statt, welche bei Invertirung des Rohrzuckers beobachtet werden, der Procentsatz der Gesamtvermehrung der festen Masse ist am Ende der beiden Reactionen anscheinend ein und derselbe. Der Anfangs rasche Niedergang in der optischen Thätigkeit wird nach und nach, je mehr sich das Kupferoxydreducirungsvermögen der Zahl 100 nähert, langsamer und weniger markirt. Letzterer Werth von α wird indeß nie erreicht, bevor nicht der Werth von $[\alpha]_D$ für die Lösungsmasse auf 58,59° heruntergegangen ist.

Die nachfolgenden Versuche fanden mit einer reinen Maltoselösung statt, die nach Zusatz der Säure 4,8510 Grm. Zucker per 100 CC. enthielt; es wurden dabei 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (Ein-Fünftel-Säure) für die Reaction verwendet.

Dauer der Digestion	Temperatur	$[\alpha]_D$ 3,86	α 3,86
1 Stunde	70°	147,2°	—
8 Stunden	"	142,4°	—
8 "	80°	114,7°	—
15 "	"	98,9°	—
20 "	85°	83,9°	—
26 "	"	73,2°	97,4
32 "	"	68,6°	—
38 "	"	63,6°	—
47 "	"	61,3°	99,7
53 "	90°	58,5°	—
59 "	"	58,6°	100,2.

Obzwar der letzte Theil der Reaction sehr träge verläuft, so kommt dieselbe doch nicht zum Stillstande, bevor nicht der Schlußwinkel von $58,6^\circ$ und das Kupferoxydreducirungsvermögen von 100 erreicht ist. Dieß sind die Eigenschaften der gewöhnlichen Dextroglucose.

Wirkung des Malzextracts auf Maltose. — Zum Verständniß der durch eine anhaltende Einwirkung von Malzextract auf die Stärkeverwandlungsproducte erzielten Ergebnisse war es erforderlich, die Wirkung zu ermitteln, welche durch langanhaltende Digestion einer Maltoselösung mit einem Ueberschuss von Malzextract an ersterer hervorgebracht werden würde.

Bei dieser Untersuchung wurde die gleiche Vorsicht beobachtet, wie bei gewöhnlichen langanhaltenden Stärkeverwandlungen; d. h. alle zur Verwendung kommenden Lösungen wurden sorgfältig gewogen und ihr Volumen aus dem specifischen Gewicht berechnet, während Duplicatproben von Malzextract eben so lange wie die Maltoselösung selber digerirt wurden und die Correctionen wie gewöhnlich stattfanden.

Versuch I. 75,47 CC. Maltoselösung vom spec. Gewicht = 1020,94 wurde mit 24,53 CC. nicht erhitztem Normalmalzextract bei 55° C. digerirt.

	$[\alpha]_D^{20}$ 2,86	α 2,86
Ursprüngliche Lösung	$151,4^\circ$	60,1
Nach 3 Stunden bei 55°	$148,9^\circ$	—
„ 16 „ „ „	$148,0^\circ$	57,9.

Versuch II. 71 CC. Maltoselösung wurden bei 68° mit 29 CC. Normalextract digerirt, welches vorher 20 Minuten lang auf 66° erhitzt worden war. Nach 20 stündiger Digestion $[\alpha]_D^{20}$ = $150,5^\circ$, α 2,86 = 60,07°.

Versuch III. 75,00 CC. Maltoselösung vom spec. Gewichte 1027,00 mit 25,00 CC. vorher bei 55° erhitztem Normalmalzextract gemischt. Digestion bei 50° C.

	$[\alpha]_D^{20}$ 2,86	α 2,86
Ursprüngliche Lösung	$150,7^\circ$	60,67°
Nach 16 Stunden bei 50° C.	$150,5^\circ$	60,7°.

Aus obigen Versuchen ist es klar ersichtlich, daß Malzextract keine Agentien enthält, die im Stande wären, Wasseradditionen an der Maltose zu bewirken. Selbst die stets in geringer Menge vorhandene Säure vermag keinerlei Veränderung hervorzubringen.

Obzwar die Maltose der Saccharosegruppe angehört, ist sie doch offenbar weniger wandelbar, als Rohrzucker, welcher letzterer, wie wir gesehen, vom Malzextract schon bei einer niederen Temperatur invertirt wird.

Wirkung des Malzextracts auf die Stärke.

Wirkung auf nicht in Gallerte verwandelte Stärke. — O'Sullivan*) hat nachgewiesen, daß Malzextract auf unveränderte Stärke nicht einwirkt. Nach wiederholten Versuchen können wir diese Angabe völlig bestätigen. Sogar wenn Malzextract und Stärkekörner eine beträchtliche Zeit hindurch mit einander in Berührung gewesen, haben wir bei gewöhnlicher Temperatur fast niemals eine Einwirkung wahrzunehmen vermocht.

Es scheint dieß auf den ersten Blick dem bekannten Verschwinden der Stärke im Samen während des Keimungsprocesses zu widersprechen, das fast durchgehends der Wirkung diastatischer Gährstoffe zugeschrieben worden ist. Wir hielten es daher für angezeigt, die mit der *Metastase* der Stärke unter solchen Umständen verbundenen Erscheinungen eingehender zu prüfen.

Unsere Versuche fanden mit Weizen, Gerste und Hafer im Keimungszustande statt. Um unsere Ergebnisse verständlicher zu machen, wollen wir die wesentlichen Theile der Frucht dieser Cerealien in kurzen Worten beschreiben.

*) Journ. Chem. Soc. 1876, 2, 188,

Frucht und Keimungsvorgang der Cerealien. — Die Frucht besteht aus dem stärkereichen zelligen *Endosperm*, welches von einer Schicht rechtwinkliger Zellen umgeben ist, die die sogenannten zumeist aus Proteiden bestehenden *Aleuronkörner* enthält. Unmittelbar um die Aleuronzellenschicht herum liegt die *Testa* oder eigentliche Samenhülle, und außen schließt sich dicht an dieselbe die Fruchthülle (*Pericarpium*). Diese Verbindung von Frucht und Samen ist als *Caryopsis* bekannt, und bei den meisten Arten Gerste ist letztere mit einer dicken, äußeren, aus sich fest anschließenden Hülse (*Paleae*) bestehenden Haut bedeckt. Beim gewöhnlichen Weizen schließen sich diese Hülse der Caryopsis nicht fest an, sondern sind als Spelzen vom Körnchen getrennt. Der *Embryo* oder der Keimling ist in einen Zellenmantel gehüllt, welcher nach hinten zunächst dem Endosperm eine dickschildförmige, als Köpfchen (*Scutellum*) bekannte Epidermis bildet.

Wenn der Weizen zu keimen anfängt, so befindet sich das Blattfederchen des Embryos beim Durchbrechen seiner Hülle in unmittelbarer Berührung mit der inneren Fläche des Pericarpiums, welche in diesem Falle nicht widerstandsfähig ist, sondern durchbrochen wird, so zwar, daß das Blattfederchen außerhalb des Kornes fortwächst. Bei der Gerste ist das Pericarpium stark genug, um das Blattfederchen in sich festzuhalten (dies ist sogar bei der sogenannten nackten Gerste der Fall, wo die Paleae nicht anliegen). Vermöge dessen findet das Wachsthum des Blattfederchens zwischen der Testa und dem Pericarpium und zunächst dem im Endosperm aufgespeicherten Material statt, bis dasselbe schließlich an dem vom Embryo am Weitesten entfernten Ende des Kornes hervorbricht.

Von den in dem Endosperm während des Wachstums des Blattfederchens wahrzunehmenden Veränderungen sind

folgende die wichtigsten : Die stärkehaltigen Zellen zunächst dem Scutellum des Embryos verlieren größtentheils ihre protoplastische Wand und werden mehr und mehr zerstört. Dieser Proceß geht allmähig der Länge des Kornes nach fort und ist in allen Fällen am merklichsten in den Theilen des Endosperms, welche einer Absorptionsfläche zunächst liegen, d. h. in dem Scutellum oder in den unmittelbar unter dem wachsenden Blattfederchen befindlichen Theilen der Testa.

Der Inhalt der Aleuronzellen ändert sich mit dem Wachsthum des Kornes bedeutend, und hat man ein Korn genommen, dessen Endosperm einen zarten Zellenbau aufweist, wie dies z. B. bei einer feinen, auf leichtem Boden gewachsenen Gerste der Fall ist, so läßt sich das Verschwinden und die Absorption der Cellulose, welche die Wände der noch zarten stärkehaltigen Zellen bildet, deutlich erkennen *).

Diese Veränderungen machen hauptsächlich den Malzungsproceß aus. Der wachsende Embryo bewirkt die Metastase zunächst der neben Stärke vorhandenen Reservestoffe, und erst wenn diese aufgebraucht sind oder anfangen schwer zugänglich zu werden, werden die Stärkekörnchen in Mitleidenchaft gezogen.

Gerste. — Untersuchen wir zuerst ein Gerstenkorn, dessen Endosperm Zellen enthält, deren Wände zart gebaut und die von dem anhaftenden Protoplasma nur wenig verdickt werden, bei welchen also verhältnißmäßig leicht eine Diffusion stattfinden kann. In einem derartigen Falle wird keine oder nur eine geringe Einwirkung auf die Stärke bemerklich, bevor nicht das Blattfederchen bedeutend über die

*) Das Verschwinden der Cellulose während des Keimens gewisser Samen ist von Sachs schon früher beobachtet worden. Der größere Theil der das Endosperm der Dattel bildenden Reservekörper besteht aus Cellulose, die während des Keimens von der wachsenden Pflanze absorbiert wird.

Spitze des Korns hinausgewachsen ist. Die Wirkung auf das Stärkekorn macht sich, wie zu erwarten, zuerst in den Theilen des Endosperms bemerkbar, denen aller andere Bildungsstoff am Vollkommensten entzogen worden, d. h. in den dem Scutellum des Embryos zunächst gelegenen. Läßt man das Blattfederchen fortwachsen, so sieht man die Wirkung auf die Stärkekörner in der gleichen Richtung sich ausbreiten, in der die Endospermzellen sich zuerst zersetzten, d. h. unmittelbar unterhalb des Federchens und in der Richtung, in der dasselbe wächst.

Ist das Zellgewebe der Gerste stark, und findet sich auf den Zellenwänden eine dicke Eiweißschicht, so wird die Metastase der außer der Stärke vorhandenen Reservekörper bedeutend gestört, und demgemäß zersetzen sich die Stärkekörner unten am Endosperm bedeutend früher, als wenn der raschen Absorption kein mechanisches Hinderniß entgegensteht.

Weizen. — Beim Weizen beginnt die Wirkung auf die Stärkekörner lange bevor das Endosperm völlig umgewandelt ist. Dieß hat zwei Gründe: Der erste davon ist die aus der Dicke der Zellenwände und aus der denselben anhaftenden bedeutenden Menge Protoplasma entspringende relative Zähigkeit und Festigkeit des Zellgewebes und die daraus folgende Schwierigkeit der Diffusion, der zweite der Umstand, daß das, nicht wie bei der Gerste, zwischen Testa und Pericarpium festgehaltene Blattfederchen in keinerlei Weise zur Absorption der Reservekörper beiträgt, welch' letztere also sämmtlich von der verhältnißmäßig kleinen Oberfläche des Scutellums aufgenommen werden müssen. In Folge dieser Art der Absorption werden zunächst den um das Scutellum herumliegenden Regionen des Endosperms alle leicht assimilirbaren Stoffe entzogen, und durch diese entleerten Parteen müssen in der Folge alle ferner gelegenen Bildungstoffe wandern, bevor dieselben eine absor-

birende Fläche erreichen, und demgemäß kann die weniger assimilirbare Stärke in einem solchen Falle in Angriff genommen werden, wenn auch noch ein Ueberflufs an anderem Bildungsmaterial im Endosperm vorhanden ist.

Bei der Gerste nimmt das Blattfederchen, dicht an der Testa anliegend, seinen Lauf der Länge nach durch's Korn, woraus sich klar ergibt, dafs der längste von einem Stoffpartikelchen bis zur Erreichung einer Absorptionsfläche zu durchlaufende Weg gleich dem kleineren Durchmesser des Korns ist, während beim Weizen dieser Weg gleich der Gesamtlänge des Korns ist. Im Allgemeinen läfst sich sagen, dafs bei keimenden Cerealien der Zeitpunkt, an welchem die Stärkekörnchen für den Unterhalt des Entwicklungsprocesses herangezogen werden, von der relativen Leichtigkeit abhängt, mit der die anderen für die Absorption geeigneteren Reservematerialien für diesen Zweck zugänglich sind.

Die erste Einwirkung auf das Stärkekorn zeigt sich gewöhnlich durch das Erscheinen von kleinen Grübchen *) auf der Oberfläche des Korns, welche bald in radialer Richtung von Rissen durchzogen werden, wobei die Granulose sich gleichzeitig rasch auflöst. In verhältnifsmäfsig kurzer Zeit bleibt vom ursprünglichen Stärkekorn nichts übrig als ein aus Stärkecellulose bestehendes Skelett, das für einige Zeit noch die Gestalt des Korns beibehält; jedoch auch dieses bricht, allerdings in einer viel späteren Periode des Wachstums der jungen Pflanze, zusammen und verschwindet. Ist die äufsere Hülle des Körnchens einmal durchbrochen, so kann wenig Zweifel darüber obwalten, dafs die rasche Wirkung auf die Granulose durch die diastatische Wirkung des Zellensaftes verursacht wird. Wir haben uns vielfach be-

*) Das Ercheinen von Vertiefungen dieser Art auf den Stärkekörnchen unter derartigen Umständen hat zuerst C. Nägeli (s. die Stärkekörner) beobachtet.

müht, die erwähnte Grübchenbildung auch dadurch zu erzielen, daß wir Stärke auf verschiedene Weise mit dem wässerigen Malzextract behandelten, sind jedoch bei gewöhnlicher Temperatur niemals zu einem Ergebnisse gelangt. Wir müssen demgemäß jene Erscheinung als eine von den Lebensfunctionen der Pflanzenzelle unzertrennliche betrachten. Wie wir gesehen, sind sprechende Anzeichen für eine Absorption der Cellulose durch den Embryo während des Keimens der Cerealien vorhanden, und möglicherweise liegt auch ein Anfang einer gleichen Einwirkung auf die Cellulosenhülle des Stärkekorns vor, die eine theilweise Bloßlegung der Granulose verursacht und damit letztere der auflösenden Wirkung des Zellenprotoplasmas preisgibt.

Wirkung des Malzextracts auf zermahlte Stärke. — Nachdem nun ermittelt, daß das Stärkekorn, so lange seine äußere Hülle unversehrt geblieben ist, der Einwirkung der diastatischen Fermente zu widerstehen vermag, schien es uns von Interesse die Wirkung des Malzextracts auf zermahlte Stärke zu untersuchen. Zu diesem Behufe wurde Stärke mit scharfem Quarzsand oder zerstoßnem Glas zerrieben und etwas Malzextract hinzugegan. Unter solchen Verhältnissen fanden wir, daß Stärke sehr rasch afficirt wird.

Die optische Thätigkeit der sich ergebenden Verwandlungsproducte ist immer sehr niedrig, und in Verbindung mit dem Kupferoxydreducirungsvermögen giebt dieselbe nicht immer Resultate, die mit der Annahme der alleinigen Gegenwart von Maltose und Dextrin verträglich erscheinen. Die Annahme, daß sich außerdem noch Dextrose gebildet habe, ist auch nicht gerechtfertigt, da in der Regel jene Lösungen, wenn man sie einige Zeit lang stehen läßt, in der Wärme digerirt, sich in Bezug auf optische und chemische Eigenschaften einer Mischung von Dextrin und Maltose mehr und mehr nähern.

Die Ursache für die erwähnten Abweichungen in den Resultaten suchen wir vielmehr im Verhandensein von ein wenig Stärkcellulose in der Lösung, welche sich allmählig in der gleichen Weise, wie gewöhnliche Stärke, in Dextrin und Maltose verwandelt. Sobald wir dahin gelangen, die Wirkung des Malzextracts auf den Stärkekleister in der Kälte zu untersuchen, werden wir einen Beweis dafür vorfinden, daß dort ein ähnlicher Körper in Lösung eintritt, und daß derselbe höchst wahrscheinlich keinerlei optische Thätigkeit besitzt.

Die Stärke wurde bei sämtlichen Versuchen mit Sand oder Glaspulver zerrieben und mit Normalmalzextract vermischt. Das Malzextract wurde noch für sich in einer besonderen Probe in gleicher Weise wie die Verwandlungsflüssigkeit behandelt.

Gramme fester Substanz per		Zeitdauer	$[\alpha]_{D,20}^{20}$	$\alpha_{2,20}$		
Versuch I.	100 CC. Lösung					
	1,7808	20 Stunden	152,0°	40,0	Maltose	65,5
					Dextrin	24,9
					Cellulose	9,6
						100,0.
Versuch II.	2,8497	6 Stunden	152,2°	52,7	Maltose	86,3
					Dextrin	10,5
					Cellulose	3,2
						100,0.
Dieselbe Lösung nach 20 Stunden in der Kälte						
			152,2°	55,8	Maltose	91,4
					Dextrin	7,0
					Cellulose	1,6
						100,0.
Dieselbe 30 Minuten lang auf 57° erhitzt						
			152,4°	59,7	Maltose	97,8
					Dextrin	2,6
						100,4.

Gramme fester Substanz per		Zeitdauer	$[\alpha]_D^{20}$ 3,88	α 3,88		
Versuch III.	100 CC. Lösung					
	3,155	4 Stunden	155,4°	51,0	Maltose	83,6
					Dextrin	13,9
					Cellulose	2,5
						100,0.
Dieselbe nach 20 Stunden in der Kälte						
			152,0°	54,4	Maltose	89,1
					Dextrin	8,5
					Cellulose	2,4
						100,0.
Dieselbe nach 30 Minuten langem Digeriren bei 60°						
			152,0°	53,3	Maltose	90,6
					Dextrin	7,4
					Cellulose	2,0
						100,0.
Versuch IV.	1,308	6 Stunden	131,0°	43,8.		
Dieselbe nach 24 stündigem Stehen in der Kälte						
			130,6°	51,4	Maltose	84,2
					Dextrin	1,9
					Cellulose	13,9
						100,0

Wirkung des Malzextracts auf Stärkekleister in der Kälte.

In der Kälte wirkt Malzextract, der allgemeinen Anschauung entgegen, kräftig und rasch auf Stärkekleister.

Wirkung von nicht vorher erhitztem Malzextract. — Wenn Normalmalzextract im Verhältnisse von 5 bis 10 CC. auf 100 CC. zu einem, 3 bis 4 pC. feste Masse enthaltenden Stärkekleister hinzutritt, so wird letzterer in 1 bis 3 Minuten völlig dünnflüssig. In diesem Augenblicke hat die Lösung den höchsten Grad von Durchsichtigkeit erreicht, und unmittelbar darauf wird dieselbe von Jod nicht mehr blau gefärbt. Die Braunfärbung für Erythrodextrin ist indeß etwas anhaltender und hört selten vor Ablauf von 5 bis 6 Minuten

nach dem Anfange des Versuchs auf. Wird nun die ungelöste Stärkcellulose von der Lösung durch Filtration getrennt, so findet man, daß die filtrirte Flüssigkeit eine sehr niedere optische Thätigkeit hat und auch nur ein geringes Kupferoxydreducirungsvermögen besitzt, was der Annahme widerspricht, daß außer Dextrin und Maltose nichts anderes aus der Stärke hervorgehe. Die filtrirte Flüssigkeit ist Anfangs vollkommen klar, zeigt aber, nachdem sie einige Zeit gestanden hat, eine Trübung, und diese nimmt während einer halben Stunde, wenn auch nur unbedeutend, fortwährend zu. Die Trübung wird durch eine kleine Menge Stärkcellulose verursacht, welche, während die Stärkeproducte sich in ihre niederen Modificationen aufgelöst haben, unlöslich geworden ist.

Die optische Thätigkeit der Lösung ist am Geringsten zwei bis drei Minuten nachdem vollständige Verflüssigung eingetreten ist und bleibt 30 bis 40 Minuten constant. Nach Ablauf dieser Zeit und stets, wenn die Absetzung der Cellulose vollendet ist, steigt das specifische Drehungsvermögen und das Kupferreducirungsvermögen merklich, und beide erreichen nach ungefähr drei Stunden ihr Maximum. Die respectiven Werthe von $[\alpha]$ und α sind nunmehr mit der Annahme der alleinigen Gegenwart von Dextrin und Maltose vereinbar.

Wir hegen keinen Zweifel daran, daß die abnorm niederen Werthe von $[\alpha]$ und α , wie sie nach dem Eintreten der Klärung sich zeigen, von der kleinen in Lösung bleibenden Menge Stärkcellulose herrühren, und daß die darauffolgende allmälige Vergrößerung des Drehungswinkels in dem Zerfallen dieser gelösten Stärkcellulose begründet ist.

Nachstehende, in Figur 2, Tafel I graphisch dargestellte Ergebnisse lassen sich als Typen einer unter den obigen Verhältnissen angestellten Stärkeverwandlung betrachten.

3,7 Grm. Stärke und 10 CC. Normalmalzextract auf 100 CC. Flüssigkeit.

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	Jodreaction
5 Minuten	154,6°	—	bräunlich
15 "	154,6°	—	keine Reaction
30 "	154,6°	—	"
60 "	157,5°	44,1	"
3 Stunden	161,6°	49,7	"

Der Werth von n nach Ablauf von 60 Minuten zeigt das Vorhandensein von 72,2 pC. Maltose an; wäre das übrige Dextrin, so müßte der Drehungswinkel = 167,3°, statt des beobachteten (157,5°) sein. Nach Verlauf von 3 Stunden ist der berechnete Winkel = 162,2°, gegen 161,6°, wie beobachtet.

Die Abscheidung einer geringen Menge Stärkcellulose, nachdem die Reaction 5 bis 10 Minuten gewährt, ist niemals von einem irgend bemerklichen Unterschiede in der optischen Thätigkeit der Flüssigkeit begleitet, woraus klar hervorgeht, daß die Cellulose in der Lösung wenig oder gar keine Wirkung auf polarisirtes Licht ausübt. Diefes ist bemerkenswerth, wenn man die verhältnißmäßig hohe optische Wirkungskraft einer alkalischen Lösung von Stärkcellulose in Betracht zieht. (Siehe Seite 193.)

Nachstehend die in verschiedenen Fällen erzielte schließliche Zusammensetzung der Stärkeverwandlungsproducte :

Nr.	Der größte Winkel wurde erzielt nach	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	Zusammensetzung	Berechneter optischer Winkel
1.	3 Stunden	161,6°	49,7	Maltose 81,4 Dextrin 18,6 <hr/> 100,0	162,2°
2.	3 Stunden	161,6°	49,7	Maltose 81,4 Dextrose 18,6 <hr/> 100,0	162,2°
3.	1 Stunde	161,6°	49,0	Maltose 80,3 Dextrin 19,7 <hr/> 100,0	163,0°
4.	3½ Stunde	161,9°	—	—	—
5.	1 "	162,9°	—	—	—
6.	3½ "	162,6°	—	—	—

Maltose 80,9	$[\alpha]_D^{20} = 162,6^\circ$
Dextrin 19,1	$\alpha_{D^{20}} = 49,3^\circ$
100,0.	

Diese Werthe kommen den in unseren Versuchen erzielten sehr nahe. Weiter unten wird nachgewiesen werden, daß eben auf diese Gleichung alle Verwandlungen hinsteuern und daß diese es ist, welche die stabilste Form aller durch Malzextract möglichen Zersetzungen der Stärke zum Ausdruck bringt.

Wirkung von vorher erhitztem Malzextract auf Stärkekleister in der Kälte. — Wenn Stärkekleister mit Malzextract versetzt wird, welches vorher erhitzt und dann wieder bis auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt worden ist, so schwächt sich, wie man erwarten konnte, die verwandelnde Kraft bedeutend ab. Es läßt sich jedoch in der unter solchen veränderten Umständen zur Erzielung vollkommener Klarflüssigkeit erforderlichen Zeitdauer nur wenig Unterschied beobachten; je höher indeß das Malzextract erhitzt worden, desto länger lassen sich Stärke und Erythrodextrin in der Flüssigkeit erkennen und desto höher ist, *unter sonst gleichen Umständen*, die zu irgend einer bestimmten Zeit beobachtete optische Thätigkeit.

Die in der Kälte durch Malzextract umgewandelten Lösungen zeigen in den früheren Stadien einen merklichen Unterschied in der relativen Durchsichtigkeit, je nachdem das Malzextract vorher erhitzt gewesen war oder nicht. Ist Malzextract vorgängig bis auf 66° erhitzt worden, so wird in Folge der verhältnißmäßigen Langsamkeit, mit der die lösliche Stärke und die höheren Dextrinarten zerfallen, vorher eine große Menge Stärkecellulose durch diese letzteren Körper zur Lösung gebracht. Wird unerhitztes Malzextract verwendet, so werden die löslichen Stärke- und die höheren Dextrinarten fast unmittelbar verwandelt und üben demgemäß nur mehr geringe

Lösewirkung auf die Cellulose aus. Aus diesem Grunde zeigen in den ersten Reactionsstadien die mit vorher erhitztem Malz-extract behandelten Lösungen eine gröfsere Durchsichtigkeit als diejenigen, welche mit nicht erhitztem Malzextract behandelt worden sind; im ersteren Falle findet dagegen eine stärkere nachträgliche Abscheidung der Cellulose statt, als in dem letzteren.

Wirkung des Malzextracts auf Stärkekleister in der Wärme.

Um die Wirkung des Malzextracts auf Stärkekleister bei hohen Temperaturen untersuchen zu können, mußte ein Mittel aufgefunden werden, das die Möglichkeit bot in einem Theile der Flüssigkeit bei einem bestimmten Punkte der Reaction jede weitere Verwandlung zu sistiren. Am Nächsten lag es, die Flüssigkeit auf den Siedepunkt zu bringen. Diefs lieferte jedoch bei raschen Verwandlungen keine günstigen Ergebnisse, denn wenn auch die Lösung noch so schnell erhitzt wurde, so fand doch stets eine weitere Vorwandlung der Stärkeproducte statt, ehe noch der Wirkung des diastatischen Gährstoffes durch Gerinnung Einhalt geboten werden konnte.

Wir erreichten unseren Zweck endlich durch Anwendung von *Salicylsäure*, welche die weitere Verwandlung der Stärke aufhält, ohne für die analytische Untersuchung der Producte irgend hinderlich zu sein. Unser Verfahren bestand in Folgendem: Proben von der Verwandlungsflüssigkeit wurden in bestimmten Quantitäten im gewünschten Augenblicke in ein Fläschchen gegossen, in welchem 2 bis 3 Cgrm. Salicylsäure sich befanden. Die Probe wurde heifs mit der Säure geschüttelt, dann abgekühlt und nachträglich analysirt. Das spec. Gewicht der Lösung wurde stets bei einer anderen Probe ermittelt, die nicht mit der Säure zersetzt, sondern nur herausgenommen und abgekühlt worden war. Die gesammte, aus dem geringen Grade von Wasserbindung während dieses Pro-

cesses sich ergebende Zunahme an festen Bestandtheilen ist kaum bemerkbar.

Nachfolgende Versuche veranschaulichen die unverkennbare Fähigkeit geringer Quantitäten Salicylsäure, die Verwandlung der Stärke durch Malzextract aufhalten zu können.

100 CC. Stärkekleister, 5 Grm. Stärke enthaltend, wurden bei jedem Versuche verwendet, mit jeweils 5 CC. Normalmalzextract und den nachstehenden Mengen Salicylsäure.

Verwandlung bei 58° C.

Salicylsäure auf 100 CC. in Grammen :	Vollkommene Dünflüssig- keit trat ein nach :	Alle lösliche Stärke verschwand nach :	[α] _D 20
0,000	3 Minuten	6 Minuten	
0,001	3 "	6 "	
0,010	3 "	7 "	
0,020	3 "	10 "	
0,030	3 "	12 "	179,0°
0,035	3 "	1½ Stunden	191,5°
0,040	4 "	2 "	194,6°
0,050	die Stärke blieb unverändert.		
0,075	"	"	
0,100	"	"	

Unter den bei obigen Versuchen vorhandenen Verhältnissen sehen wir, daß Quantitäten von Salicylsäure bis zu 10 Mgrm. auf die Reaction nur geringen Einfluß ausüben, während über dieses Quantum hinaus der Verzögerungseffect der Säure rasch steigt. 40 Mgrm. heben beinahe gänzlich die Thätigkeit der in 5 CC. Normalmalzextract enthaltenen Diastase auf, während 50 Mgrm. alier Wirkung vollkommen Einhalt thun.

Es ist bemerkenswerth, daß, so lange das Verwandlungsagens irgend welche diastatische Kraft besitzt, es ziemlich gleich lange Zeit dauert, bevor der Stärkekleister vollkommen dünflüssig wird.

Da die zur Sistirung aller Wirkung erforderliche Menge Salicylsäure, wie dies natürlich, je nach der in Anwendung kommenden Malzart sich ändert, so giebt uns dies ein Mittel an die Hand, das relative Verwandlungsvermögen von Malz, ganz abgesehen von einem anderen, weiter unten erläuterten Verfahren, abzuschätzen.

Nachdem wir nun ein Verfahren aufgefunden haben, welches gestattet, die Wirkung des Malzextracts zu irgend einer beliebigen Zeit zu sistiren, bedarf es nur einer Reihe von Beobachtungen in kurzen Zeitabständen von einander, um den Fortgang einer Reaction graphisch darzustellen mittelst einer Curve, deren Punkte durch die respective Länge von rechtwinkligen Coordinaten bestimmt werden. Die Abscissenlinie wird in gleiche Theile getheilt, welche der Zeitdauer der Wirkung in Minuten entsprechen, während auf der Ordinatenlinie das specifische Drehungsvermögen in Winkelgrößen von 216° bis auf 150° herunter verzeichnet wird.

Veränderung der Wirkung des Malzextracts durch die Hitze. — Es ist augenscheinlich, daß die Verschiedenheit der bei verschiedenen Wärmegraden in der Behandlung von Stärke mit Malzextract erzielten Ergebnisse aus einem von zwei von einander ganz verschiedenen Gründen, oder auch aus beiden entspringen kann. Diese Gründe sind : 1) der directe Einfluß der Wärme auf die Spaltung des Stärkemoleculs, und 2) die durch die Wärme im Verwandlungsagens hervorgebrachten Veränderungen. O'Sullivan berührt diesen Punkt am Ende seiner letzten Abhandlung *) und neigt zu der Annahme, daß die mannigfaltigen Zersetzungen, welche man beobachtet, allein auf den letzteren Grund zurückzuführen seien. Unsere Versuche stimmen mit dieser Annahme vollkommen überein, denn wir finden

*) Journ. chim. soc. 1876, 2, 143.

in jedem einzelnen Falle, daß die jeweilige Reactionsphase durch die vorgängige Behandlung des zur Verwendung kommenden Malzextracts bestimmt wird, insofern diese Behandlung bei derselben oder bei einer höheren Temperatur stattgefunden, als die ist, bei welcher die Verwandlung vor sich geht.

Werden die Ergebnisse graphisch dargestellt, so findet sich z. B., daß die bei 60 und 66° mit beziehungsweise bis auf diese Temperaturen erwärmtem Malzextract bewirkten Verwandlungen in zwei ganz verschiedenen, in Figur 4 und 5, Tafel I verzeichneten Curven repräsentirt sind. Ist dagegen das Malzextract vorher einige Minuten lang auf 66° erwärmt worden, und werden die Verwandlungen nachher mit diesem Malzextract bei Temperaturen von respective 60 und 66° angestellt, so findet sich, daß beide Curven *identisch* sind und der hochgradigeren Verwandlung entsprechen, wie ein Vergleich von Figur 5 und 6, Tafel I dieß ergibt.

Für alle Temperaturgrade über 50° läßt sich Obiges in folgende allgemeine Worte fassen :

*Wenn zwei gleiche Quantitäten Stärke bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung gleicher Quantitäten Malzextract ausgesetzt werden, welche vorher einige Minuten mindestens ebenso hoch, oder höher, als die höhere der in Anwendung kommenden Versuchstemperaturen erhitzt worden sind, so sind die in beiden Fällen vor sich gehenden Umwandlungen in jeder Beziehung einander gleich *).*

Wirkung des Malzextracts bei 40° C. — Die Wirkung des Malzextracts auf Stärke bei 40° weicht in mehreren wesentlichen Punkten von der in der Kälte stattfindenden ab.

*) Der Eintritt vollkommener Dünnpflüssigkeit im Stärkekleister, oder in anderen Worten, die Verwandlung der Granulose in lösliche Stärke, scheint durch höhere Wärmegrade etwas befördert zu werden, und zwar ganz unabhängig von der Behandlung, welche das Malzextract vorher erfahren hat.

Zuvörderst ist, wenn der Stärkekleister nicht sehr dick und das zur Verwendung kommende Extractquantum nicht sehr gering ist, keine Abscheidung von Stärkcellulose wahrnehmbar, noch auch läßt sich letzterer Körper bei irgend welchem Stadium der Reaction in Lösung vorfinden, da derselbe frühzeitig völlig verwandelt wird. In Uebereinstimmung mit der Verwandlung der Cellulose sind auch die Werthe von $[\alpha]_D^{3,86}$ und α auf allen Verwandlungsstufen mit dem alleinigen Vorhandensein von Dextrin und Maltose vollkommen vereinbar. Die Verminderung in der optischen Thätigkeit erreicht ziemlich bald ihre höchste Grenze und bleibt dann auf eine beträchtliche Zeit vollkommen constant. Die Reactionsgrenze scheint absolut die gleiche zu sein wie in der Kälte, nämlich $[\alpha]_D^{3,86} = 162,6^\circ$ und $\alpha_{3,86} = 49,3$, entsprechend der Zusammensetzung :

$$\begin{array}{r} \text{Maltose} = 80,9 \\ \text{Dextrin} = 19,1 \\ \hline 100,0. \end{array}$$

Durch die nachfolgenden Zahlenangaben wird ein genaueres Bild einer solchen Verwandlung gegeben. In Figur 3, Tafel I ist dieselbe graphisch dargestellt.

5 Grm. Stärke und 10 CC. Normalmalzextract auf 100 CC. Flüssigkeit. Das Malzextract vorher 20 Minuten lang auf 40° erwärmt
Verwandlungstemperatur 40° .

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{3,86}$	$\alpha_{3,86}$	Jodreaction
$21\frac{1}{2}$ Minuten	$164,1^\circ$	—	tief braun
15 "	$163,3^\circ$	—	braun
30 "	$163,3^\circ$	48,8	keine Reaction.

Von diesen Zahlenwerthen ist der nachfolgende Procentsatz der Stärkeproducte in der Mischung herzuleiten :

$$\begin{array}{r} \text{Maltose } 80,0 \\ \text{Dextrin } 20,0 \\ \hline 100,0, \end{array}$$

welcher Zusammensetzung die Werthe von $[\alpha]_D^{3,86} = 163,2^\circ$ und $\alpha_{3,86} = 48,8$ entsprechen. Da das Aufhören der Wir-

kung in obigem Versuche möglicherweise davon herrührte, daß das Malzextract zum Theil seine Kraft verloren hatte, so wurde mehr Malzextract, im Verhältniß von 10 CC. per 100, hinzugethan und die Lösung weiter digerirt, wobei sich folgendes Resultat ergab :

Nach 60 Minuten : $[\alpha]_{D, 3,86} = 161,6^{\circ}$ $n_{D, 3,86} = 49,7$.

Die Zusammensetzung :

Maltose =	81,3
Dextrin =	18,7
	<hr/> 100,0

erforderte die Werthe :

$[\alpha]_{D, 3,86} = 162,8^{\circ}$ $n_{D, 3,86} = 49,7$.

Die Lösung liefs sich nicht sehr lange digeriren, weil sehr bald Gährung eintrat. Doch ersehen wir, daß die weitere Erzeugung von Maltose auf Kosten des Dextrins sehr langsam vor sich geht.

Wirkung des Malzextracts bei 50.° — Wird Malzextract auf 50° erwärmt und dann auf Stärkekleister bei derselben Temperatur einwirken gelassen, so ist die Wirkung beinahe die gleiche, wie jene, wenn auf 40° erwärmtes Malzextract auf Stärkekleister bei 40° einwirkt. Die folgenden sind die bei einem solchen Versuche erzielten Ergebnisse; sie finden sich in Figur 3, Tafel I graphisch dargestellt :

5 Grm. Stärke per 100 CC.

10 CC. Malzextract (vorher 20 Minuten lang auf 50° erhitzt) per 100 CC.

Verwandlungstemperatur 50°.

Zeitdauer	$[\alpha]_{D, 3,86}$	$n_{D, 3,86}$	Jodreaction
2 1/2 Minuten	168,1°	—	tief braun
5 "	166,5°	—	braun
15 "	166,5°	—	braun
30 "	162,7°	—	keine Reaction
60 "	162,8°	49,6	"

Die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach Verlauf von 60 Minuten war in Procenten :

$$\text{Maltose} = 81,3$$

$$\text{Dextrin} = 18,7$$

$$\hline 100,0,$$

wofür $[\alpha]_{3,88} = 162,3^\circ$ und $\kappa_{3,88} = 49,6$ erforderlich.

Es wurde die Lösung mit einer weiteren Quantität Malz-extract digerirt. Nun trat Anfangs wenig oder gar keine Aenderung ein, nach Ablauf von 16 Stunden jedoch wurden die folgenden Werthe für die berichtigten Stärkeproducte erzielt :

$$[\alpha]_{3,88} = 147,7^\circ \quad \kappa_{3,88} = 60,8.$$

Diese Zahlen entsprechen den Eigenschaften der *Maltose* vollkommen. Es hat also das gesammte Dextrin eine Wasserbindung erfahren, aber ohne daß *Dextrose* erzeugt worden wäre.

Wirkung des Malzextracts bei 60° C. — Wenn Malz-extract auf 60 bis 62° erhitzt wird, so findet man, daß die Wirkung desselben im Vergleich zu einem gleichen Quantum desselben Extracts, welcher nur auf 50° erhitzt worden war, etwas abgeschwächt ist.

Bei 60° sollte der allgemeinen Annahme zufolge die Verwandlung der Stärke nach O' Sullivan's Gleichung A vor sich gehen, d. h. es sollten sich Sistirungsanzeichen der Reaction einstellen, wenn der Werth von $[\alpha]_D$ für die gemischten Verwandlungsproducte auf 170° heruntergegangen ist und das Kupferoxydreducirungsvermögen den Werth 44,1 erreicht hat. Es ist dieß jedoch nicht der Fall, wie sich aus Figur 4, Tafel I ergibt, woselbst zwei Verwandlungen bei 60° mit auf die gleiche Temperatur erwärmtem Malzextract graphisch dargestellt sind. Man findet, daß, wenn 10 CC. Malzextract und darüber für eine normale Verwandlung von 5 Grm. Stärke auf 100 CC. verwendet werden, der Fortgang der Reaction keine Unterbrechung erleidet, bis schließlic der Winkel von 162 bis 163° erreicht wird, was annähernd innerhalb eines im

umgekehrten Verhältnisse zu dem verwendeten Quantum Malz-extract stehenden Zeitraumes statthat. Zwar ist es bei Verwendung von relativ geringen Quantitäten Malzextract möglich, durch Sistirung der Reaction etwa zwischen der fünften und zwanzigsten Minute irgend einen beliebigen Winkel von etwa 178° bis 164° zu erlangen, mit entsprechendem Kupferoxyd-reducirungsvermögen; allein wir besitzen keine Norm für Beurtheilung des richtigen Augenblicks, in dem die Reaction einzustellen ist, noch auch begegnet man innerhalb der beiden genannten Punkte einem äußern Anzeichen, vielleicht einer Verlangsamung der Reaction, aus dem sich auf den Abschluß einer bestimmten molecularen Verwandlung schliessen liefse.

Die normale Verwandlung des Stärkekleisters bei 60° ist ähnlich der in der Kälte und bei allen niedrigeren Temperaturen stattfindenden und nähert sich schon der durch die Gleichung :

ausgedrückten Reaction.

Es folgen hier einige von den durch Behandlung der Stärke unter den obigen Verhältnissen erzielten Ergebnissen :

5 Grm. Stärke in 100 CC.

Malzextract vorher 20 Minuten lang auf 60° erwärmt.

Verwandlungstemperatur 60° .

Anzahl der per 100 CC. verbrauchten CC. Malz- extract	Zeitdauer der Reaction	$[\alpha]_{3,86}$	$n_{3,86}$
16,6	5 Minuten	$162,0^{\circ}$	49,2
20	15 "	$162,4^{\circ}$	49,3
10	20 "	$162,8^{\circ}$	49,0
15	20 "	$163,8^{\circ}$	49,3
10	60 "	$162,9^{\circ}$	49,6
15	60 "	$162,5^{\circ}$	50,5
10	15 "	$162,3^{\circ}$	49,3
10	60 "	$163,6^{\circ}$	48,9
Mittel		$162,8^{\circ}$	49,8.

Der mittlere Werth für $[\alpha]_D$ und α aus den vorstehenden Beispielen, die auf's Gerathewohl einer grossen Anzahl von Versuchen entnommen sind, kommt dem theoretischen sehr nahe; letzterer ist nämlich

$$[\alpha]_D 3,86 = 162,6^\circ \quad \alpha 3,86 = 49,3.$$

Hier anschliessend geben wir noch in ihren Einzelheiten einige Versuche, welche den Fortgang der Verwandlung als eine Function der Zeitdauer erkennen lassen. In jedem einzelnen dieser Fälle ist die Wirkung, wie oben beschrieben, mittelst Salicylsäure sistirt worden. Auch diese Ergebnisse finden sich in Figur 4, Tafel I graphisch dargestellt.

Versuch I. 6 Grm. Stärke und 5 CC. Malzextract (vorher auf 60° erhitzt) per 100 CC. Flüssigkeit.

Verwandlungstemperatur 60° .

Zeitdauer	$[\alpha]_D 3,86$	Jodreaction
1 Minute	—	blau
$2\frac{1}{2}$ Minuten	$189,6^\circ$	violett
5 "	$178,7^\circ$	tief braun
15 "	$166,8^\circ$	sehr hellbraun
30 "	$164,1^\circ$	keine Reaction
60 "	$163,4^\circ$	"

Bei diesem Punkt wurden 5 CC. per 100 mehr Malzextract hinzugefügt :

90 Minuten	$162,2^\circ$	keine Reaction
------------	---------------	----------------

Dann weitere 5 CC. Malzextract per 100 CC. :

120 Minuten	$161,7^\circ$	"
-------------	---------------	---

Noch 4 CC. Malzextract per 100 CC. :

135 Minuten	$161,2^\circ$	"
-------------	---------------	---

Versuch II. In 100 CC. Flüssigkeit kamen zur Verwendung 5 Grm. Stärke und 10 CC. Malzextract, vorher auf 60° erwärmt.

Verwandlungstemperatur 60° .

Zeitdauer	$[\alpha]_D 3,86$	$\alpha 3,86$	Jodreaction
1 Minute	$191,7^\circ$	—	rein blau
$2\frac{1}{2}$ Minuten	$175,6^\circ$	—	braun
5 "	$166,8^\circ$	—	sehr hellbraun
15 "	$165,7^\circ$	—	keine Reaction

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	Jodreaction
30 Minuten	163,7°	—	keine Reaction
60 "	162,9°	49,6	"
Hier wurden noch 4,5 CC. Malzextract per 100 CC. hinzugegeben :			
90 Minuten	163,3°	—	keine Reaction
Weitere 4,2 CC. Malzextract per 100 CC. "			
120 Minuten	160,1°	52,0	"

Bei obigen Versuchen ist die optische Thätigkeit durch Fortdigeriren und Hinzutritt von weiterem Malzextract nur wenig unter den der theoretischen Verwandlung entsprechenden Punkt herabgedrückt worden, was klar dafür spricht, daß die Reaction keineswegs in Folge der Abschwächung der diastatischen Kraft des Malzextracts zu Ende kommt. Andererseits schreibt sich dieses Aufhören auch nicht davon her, daß etwa dem Verwandlungsagens durch den Ueberschuß von erzeugter Maltose entgegengewirkt wird; denn am Schlusse einer solchen Verwandlung finden wir, daß die Flüssigkeit sehr wohl ein weiteres Quantum Stärke bis zu den niedrigst möglichen Producten der Einwirkung — Dextrin und Maltose — umzusetzen vermag.

Wirkung des auf 66° erwärmten Malzextracts. — Wird Malzextract rasch bis auf 66° erwärmt und alsbald zu Stärkekleister von derselben Temperatur hinzugegeben, so weicht die Reaction in den ersten Stadien nur wenig von der bei beiderseitiger Erwärmung auf 60° erzielten ab. Wird jedoch das vorgängige Erwärmen des Malzextracts *auf einige Minuten* fortgesetzt, so ändert dieß die Wirkung bedeutend. 10 bis 15 Minuten langes Forterwärmen bei 66° genügt, um in dieser Beziehung die Maximaländerung herbeizuführen; über diesen Punkt hinaus tritt durch Forterwärmen bei gleicher Temperatur nur geringe Aenderung ein.

In Taf. II, Fig. 7 *) sind drei verschiedene Verwandlungen von Stärkekleister bei 66° mit vorher beziehungsweise 20, 40 und 60 Minuten lang auf 66° erhitztem Malzextract graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß die Zeit der Erwärmung des Extracts über 20 Minuten hinaus auf die Ergebnisse so gut wie keinen Einfluss ausübt. Bei Stärkeverwandlungen mit auf 66° erwärmtem Malzextract macht sich im Allgemeinen eine weit langsamere Reaction im Vergleiche zu Verwandlungen bei 60° bemerkbar; die Abnahme des Winkels zu irgend einer gegebenen Zeit giebt das Maß der Schnelligkeit der Wirkung ab. Indefs findet die Verwandlung von Granulose in lösliche Stärke, wie sie sich durch Eintreten von vollkommener Dünflüssigkeit kund giebt, ganz eben so rasch bei 66° , wie bei 60° statt, und sogar weit rascher, als bei 40 bis 50° .

Vergleicht man die Jodreactionen aus den Verwandlungen bei 66° und bei 60° miteinander, so ist auch bei denjenigen, welche in beiden Fällen gleicher optischer Thätigkeit entsprechen, keine Uebereinstimmung zu bemerken.

In Verwandlungen bei 66° tritt vollständiges Verschwinden der Jodreaction ein, wenn das specifische Drehungsvermögen der Stärkeproducte auf 188 bis 189° gesunken ist; wogegen in Verwandlungen bei 60° Jod sehr häufig eine auf Erythrodextrin oder sogar auf lösliche Stärke hindeutende Färbung ergiebt, wenn der Winkel bis auf 165 bis 166° herabgegangen ist. Dieser Mangel an Uebereinstimmung entspringt unserer Anschauung nach aus einer Verschiedenartig-

*) In den über Fig. 7 stehenden Erklärungen sind die Zeichen für die Linien 12 und 13 mit einander verwechselt. Die punktirte Linie ist Nr. 13 (60 Min. erhitzt), die aus senkrecht zu einander stehenden Strichen gebildete ist Nr. 12 (40 Min. erhitzt).

keit in der Wirkung der im Malzextract enthaltenen verschiedenen Verwandlungsagentien auf Dextrin. So sind z. B. einige von den im Malzextract enthaltenen Verwandlungsagentien bei dessen Erwärmung auf nur 60° im Stande, die höheren Achroodextrine rascher zu spalten und in einfachere zu zerlegen, als das Erythrodextrin gebildet oder in diese höheren Achroodextrine verwandelt werden kann, und wir können demgemäß unter diesen Umständen eine sehr niedere optische Thätigkeit erlangen und dabei doch etwas Stärke oder Erythrodextrin vorfinden. Wenn andererseits Malzextract auf 66° erhitzt wird, so nimmt die Thätigkeit des die höheren Achroodextrine zerlegenden Verwandlungsagens bedeutend ab, während das Agens, welches die Verwandlung von löslicher Stärke in Erythrodextrin und von Erythrodextrin in die höheren Arten von Achroodextrin herbeiführt, seine Thätigkeit beibehält oder sogar etwas erhöht. In dem letzteren Falle ist es leicht ersichtlich, daß das Verschwinden des Erythrodextrins und der löslichen Stärke von einer weit höheren optischen Thätigkeit begleitet ist, als in dem früheren Falle.

In Verwandlungen bei 66°, gerade so wie bei den niederen Temperaturen, findet keine Unterbrechung im Fortgange der Reaction statt, und folglich läßt sich jeder beliebige Winkel dadurch erzielen, daß man die Verwandlung beim richtigen Punkte sistirt, wobei natürlich die analytischen Ergebnisse je nach der Dauer der Reaction variiren. Zu dem Zeitpunkt, wo das Jod aufhört eine Braunfärbung der Lösung zu verursachen, beträgt der Winkel immer sehr annähernd 188 bis 189°.

Die Höhe der für das Kupferoxydreducirungsvermögen und das specifische Drehungsvermögen der Verwandlungsproducte erlangten Werthe ist in allen Stadien der Reaction mit der Annahme des alleinigen Vorhandenseins von Dextrin

und Maltose vollkommen im Einklang. Es erhält dies aus den nachfolgenden Ergebnissen :

	$[\alpha]_D^{20}$ 3,86	n_D^{20} 3,86	Maltose pC.	Dextrin pC.	$[\alpha]_D^{20}$ 3,86 nach Berechnung
1.	188,3°	25,9	42,4	57,6	188,6°
2.	193,4°	19,2	31,4	68,6	195,2°
3.	182,2°	33,5	55,7	44,3	179,3°
4.	192,6°	22,6	37,0	63,0	191,0°
5.	190,3°	23,4	39,3	61,7	190,7°

Nachfolgende Versuche veranschaulichen den Fortgang der Reaction bei 66° mit Malzextract, welches vorher auf die gleiche Temperatur erwärmt worden war. Dieselben sind nebst anderen gleichartigen Versuchen in Taf. I und II, Fig. 5, 6 und 7 graphisch dargestellt. Diese Versuche fanden in der üblichen Weise statt; der Reaction wurde an den bezeichneten Punkten mit Salicylsäure Einhalt gethan.

Versuch I.

Auf 100 CC. Flüssigkeit kamen 6 Grm. Stärke und 8,92 CC. auf 66° erhitzten Malzextracts.

Verwandlungstemperatur = 65°.

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{20}$ 3,86	Jodreaction
2½ Minuten	204,0°	tiefbraun,
5 „	201,2°	braun,
10 „	195,5°	hellbraun,
20 „	191,8°	sehr hellbraun,
30 „	188,2°	keine Reaction,
60 „	185,0°	„ „

Zusatz von 4,3 CC. Malzextract per 100 CC. :

90 Minuten	178,0°	keine Reaction.
------------	--------	-----------------

Zusatz von weiteren 4,3 CC. Malzextract per 100 CC. :

120 Minuten	173,0°	keine Reaction.
-------------	--------	-----------------

Versuch II.

18,04 CC. Malzextract (auf 66° erhitzt) per 100 CC. :

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{20}$ 3,86	Jodreaction
2½ Minuten	205,4°	tiefbraun,
5 „	199,5°	hellbraun,
10 „	195,2°	sehr hellbraun,
20 „	191,0°	„ „
30 „	187,0°	keine Reaction,
60 „	181,2°	„ „

Zusatz von 6,4 CC. Malzextract per 100 CC. :

90 Minuten	176,9°	keine Reaction.
------------	--------	-----------------

Zusatz von weiteren 0 CC. Malzextract per 100 CC. :

120 Minuten	171,8°	keine Reaction.
-------------	--------	-----------------

Versuch III.

25 CC. Malzextract per 100 CC. :

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{20}$ 3,86	Jodreaction
2 $\frac{1}{2}$ Minuten	199,8°	braun,
5 "	195,9°	hellbraun,
10 "	188,8°	keine Reaction,
20 "	186,4°	" "
30 "	182,6°	" "
60 "	176,9°	" "

Zusatz von 9,7 CC. Malzextract per 100 CC. :

90 Minuten	170,7°	keine Reaction.
------------	--------	-----------------

Zusatz von weiteren 8,2 CC. Malzextract per 100 CC. :

120 Minuten	165,5°	keine Reaction.
-------------	--------	-----------------

Zusatz von weiteren 7,2 CC. Malzextract per 100 CC. :

150 Minuten	163,9°	keine Reaction.
-------------	--------	-----------------

Wirkung des Malzextracts bei mehr als 66° Wärme. —

Wenn Malzextract über 66° erwärmt wird, so ändert sich die Wirkung desselben auf die Stärke noch mehr. Diese Aenderung erreicht ihr Maximum bei ungefähr 75 bis 76°. Läßt man 20 bis 30 CC. Malzextract, das vorher auf diese Temperatur erhitzt worden, auf einen 5 bis 6 Grm. Stärke per 100 CC. enthaltenden Stärkekleister einwirken, so geht die Abnahme in der optischen Thätigkeit 10 bis 12 Minuten lang mit großer Regelmäßigkeit und ziemlicher Schnelligkeit von Statten, am Ende dieses Zeitraums jedoch wird die Reaction überaus langsam oder aber hört gänzlich auf.

Der niedrigste Drehungswinkel, der hierbei erreicht wird, beträgt selten weniger als 195°, und in der Regel wird die optische Thätigkeit durch Hinzuthun eines weiteren Quantum Malzextract, ähnlich dem zuerst verwendeten, nur unbedeutend geringer, auch wenn die Digestion lange fortdauert.

Nachstehendes sind die bei einigen in dieser Weise angestellten Versuchen erzielten Ergebnisse :

Versuch I.

Auf 100 CC. 5 Grm. Stärke.

80 CC. Malzextract auf 76° erwärmt.

Verwandlung bei 75°.

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{75}$	α_{75}	Jodreaction
2 1/2 Minuten	205,0°	—	viel Erythrodextrin,
5 "	200,8°	—	" "
10 "	196,5°	—	geringe Färbung,
20 "	195,5°	—	keine Reaction,
30 "	195,5°	—	" "
45 "	194,6°	—	" "
60 "	194,6°	23,0	" "
Zusatz von 15 CC. des gleichen Malzextracts per 100 CC.:			
70 Minuten	194,4°		keine Reaction,
90 "	194,0°		" "

Versuch II.

Per 100 CC. 5 Grm. Stärke.

25 CC. Malzextract auf 76° erhitzt.

Verwandlung bei 75°.

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{75}$	α_{75}	Jodreaction
2 1/2 Minuten	205,0°	—	stark auf Erythrodextrin,
5 "	204,0°	—	" " "
10 "	200,8°	—	weniger Erythrodextrin,
20 "	197,9°	—	Erythrodextrin unbedeutend,
30 "	197,9°	—	" "
60 "	195,8°	21,0	keine Reaction.
Zusatz von 10 CC. vom gleichen Malzextract per 100 CC.:			
70 Minuten	194,4°	—	keine Reaction,
90 "	191,4°	—	" "

Diese Versuche sind nebst einigen anderen in Taf. II, Fig. 8 und 9 graphisch dargestellt. War das Malzextract nicht genügend erwärmt, so trat zuweilen, wenn weitere Quantitäten hinzugegeben wurden, eine plötzliche Abnahme des Winkels ein, wie dies aus Fig. 9, Nr. 18 ersichtlich ist.

Unter den obigen Verhältnissen wird der Stärkekleister sehr bald dünnflüssig, und die das Vorhandensein von Stärke verrathende blaue oder violette Jodreaction verschwindet durchgehends nach Verlauf von nicht ganz zwei Minuten, vom Anfange des Versuchs an gerechnet; in der That treten diese Veränderungen eben so rasch, wenn nicht sogar etwas rascher ein, als bei niedrigeren Temperaturen. Die Jodreaction auf Erythrodextrin ist indeß sehr anhaltend. Die volle braune Farbe, welche anzeigt, daß die Bildung dieses Körpers in quantitativer Beziehung ihren höchst möglichen Grad erreicht hat, wird erzielt, wenn die optische Thätigkeit der Lösung auf 202 bis 203° gesunken ist, wogegen die Reaction erst bei 194° oder etwas darunter verschwindet.

Nach O'Sullivan liefert die Stärke bei Temperaturen von 68° bis zu dem Grade, bei dem das Verwandlungssagens zerstört wird, unter dem Einflusse von Malzextract ein Dextrin, das von Jod nicht gefärbt wird und das für die Gesamtverwandlungsproducte einem Drehungswinkel von 202,8° entspricht. Wir haben wieder und wieder versucht, uns von dem Vorhandensein eines solchen Dextrins durch den Augenschein zu überzeugen, und haben dabei jeden möglichen Versuchsweg betreten, doch ohne allen Erfolg. Wenn ein Winkel von 202 bis 203° erzielt wird, so ergiebt die Lösung *stets* die stärkstmögliche bräunlichrothe Jodreaction und die höchste Färbung findet zwischen diesen beiden Graden statt. Daraus können wir nur schliessen, daß das Dextrin in O'Sullivan's Formel (C) ein Erythro- und kein Achroodextrin ist. Daher ist das Erythrodextrin oder α -Dextrin nach der Bezeichnung von Bondor-neau und von O'Sullivan eines der gewöhnlichen, durch Abbau der löslichen Stärke sich ergebenden Dextrine und nicht bloß eine isomere Modification jenes Körpers, wie allgemein angenommen worden. In dieser Ansicht werden wir durch die folgenden Betrachtungen bestärkt. Es leuchtet

ein, daß, wenn Erythrodextrin nur eine isomere Modification der löslichen Stärke wäre, es sich aus löslicher Stärke ohne gleichzeitige Erzeugung von Maltose müßte gewinnen lassen. Thatsächlich ist jedoch bei allen Reactionen, die wir untersucht, das Abweichen der Jodreaction von dem reinen Blau der Stärke, wodurch das Erscheinen einer Spur von Erythrodextrin bekundet wird, jederzeit von dem Auftreten eines Kupferoxydreducirungsvermögens in der Flüssigkeit begleitet, auf welche zuvor Fehling'sche Lösung keinerlei Wirkung hervorbrachte.

Während des ganzen Verlaufs der Stärkeverwandlungen bei 76° finden sich keine Anzeichen von der Erzeugung irgend eines anderen Körpers als Dextrin und Maltose, und der nach dem Kupferoxydreducirungsvermögen berechnete Winkel stimmt jederzeit annähernd mit dem aus der Beobachtung sich ergebenden specifischen Drehungsvermögen überein. Diese Uebereinstimmung ist jedoch nicht ganz so vollständig, wie bei den niederen Temperaturen, und dies sind wir geneigt dem Umstande zuzuschreiben, daß die höheren Dextrine durch die Wirkung der Fehling'schen Lösung zum Theil in niedrigere Modificationen übergeführt werden und demgemäß etwas zu viel Maltose erzeugt wird.

Es folgen hier einige Beispiele von zu verschiedenen Zeitpunkten sistirten Verwandlungen bei 76° :

	$[\alpha]_D^{38.6}$	$\alpha_{38.6}$	$[\alpha]_D^{38.6}$ nach α berechnet
1.	204,1°	9,4	205,8°
2.	198,7°	17,9	196,6°
3.	195,9°	20,5	193,8°
4.	194,1°	22,3	191,8°
5.	194,6°	23,0	191,1°
6.	195,4°	18,7	195,8°
7.	192,1°	23,8	190,2°.

Jodreactionen.

Es dürfte hier der geeignete Ort sein, auf die in der Jodreaction bei der Verwandlung der Stärke mit Malzextract beobachteten Veränderungen etwas näher einzugehen. Diese Veränderungen lassen sich am besten in Reactionen, welche bei 66° eingeleitet werden, beobachten.

Im Augenblicke der vollkommenen Dünflüssigkeit liefert Jod eine dunkel-indigoblaue Reaction, welche beim Fortgange der Verwandlung allmählig violett und dann dunkel-röthlich-braun wird. Diese letztere Reaction ist zuerst sehr stark, dann aber verschwindet sie nach und nach, bis schließlich das Jod gar keine Färbung mehr erzeugt.

Wir haben uns davon überzeugt, daß dieser Farbenwechsel von Blau bis Bräunlichroth von der Mischung der beiden Körper, lösliche Stärke und Erythrodextrin, herrührt. Wenn diese Stoffe isolirt und deren Lösungen in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden, so können beim Versetzen mit Jod alle bei einer Stärkeverwandlung beobachteten Farbenunterschiede erzielt werden.

Die Jodverbindungen dieser beiden Körper ergeben im Spectroskop keine Absorptionsstreifen, sondern schneiden gegenüber liegende Enden des Spectrums ab.

Erkennung von löslicher Stärke oder von Achroodextrin neben Erythrodextrin. — Vermöge der größeren Verwandtschaft der löslichen Stärke zu Jod läßt sich eine Spur dieses Körpers neben einem Ueberschusse von Erythrodextrin dadurch entdecken, daß man ein sehr geringes Quantum Jod binzuthut. Die violette oder blaue Reaction erscheint unter solchen Umständen vor der braunen des Erythrodextrins. Andererseits ist die Verwandtschaft des Erythrodextrins zu Jod auch geringer, als die des Achroodextrins. Fügt man nämlich wenig Jod zu einem Gemenge von Achroo- und Erythrodextrin, so

verschwindet die im ersten Augenblicke auftretende rothbraune Farbe fast sofort wieder, zufolge der Bildung der farblosen Jodverbindung des Achroodextrins. Erst ein Ueberschufs von Jod bewirkt dauernde Färbung.

Einfluß der Neutralisirung auf die Wirkung des Malz-extracts.

a) *Baryumhydrat*. — Wird Malzextract nach einige Minuten langem Erhitzen auf 66° mittelst Baryumhydrat neutralisirt und von dem sich ergebenden Niederschlage abfiltrirt, so findet sich, dafs seine Wirkung auf Stärkekleister etwas abgeschwächt ist, wenn auch im Allgemeinen die Form der Verwandlungscurve nicht wesentlich von derjenigen abweicht, welche bei nichtneutralisirtem Malzextracte erhalten wird. Es erhellt dies aus einem Vergleiche der Curve Nr. 19 auf Taf. II, Fig. 10 mit der in Taf. I, Fig. 6 für einen Fall aufgezeichneten, in welchem ungefähr ein gleiches Quantum nichtneutralisirten Extracts zur Verwendung kam.

b) *Natriumcarbonat*. — Wenn man statt mit Baryumhydrat das Malzextrat nach dem Erhitzen auf 66° mittelst kohlensaurem Natrium schwach alkalisch macht und dann nochmals einen Augenblick auf 66° erhitzt, so ist das Verwandlungssagens immer noch fähig, das specifische Drehungsvermögen der Stärkeproducte rasch, jedoch nicht weiter, als bis auf 194 bis 196° herabzubringen, und zwar auch dann nicht, wenn man wiederholt frische Quantitäten von demselben Malzextract hinzufügt. Das auf diese Weise behandelte Malzextract verhält sich der Stärke gegenüber thatsächlich genau so, wie das auf 75 bis 76° erwärmte Malzextract.

Nachstehende Versuche erläutern das eben gekennzeichnete Verhalten. Die Ergebnisse sind in Taf. II, Fig. 10 graphisch dargestellt.

Versuch I

Per 100 CC. 5 Grm. Stärke, 16 CC. Malzextract auf 66° erwärmt und mit Na_2CO_3 neutralisirt.

Temperatur während der Reaction 65°.

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{25}$	Jodreaction
2½ Minuten	214,0°	blau
5 "	201,0°	braun
10 "	200,0°	"
20 "	198,9°	keine Reaction
30 "	198,9°	" "
60 "	198,9°	" "

Zusatz von 8,4 CC. vom gleichen Malzextract per 100 CC. :

90 Minuten	194,0°	keine Reaction.
------------	--------	-----------------

Zusatz von weiteren 8 CC. des gleichen Malzextracts per 100 CC. :

120 Minuten	194,0°	keine Reaction.
-------------	--------	-----------------

Versuch II

Per 100 CC. 5 Grm. Stärke, 19,8 CC. Malzextract, wie zuvor, mit Na_2CO_3 behandelt.

Reactionstemperatur = 65,0°.

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{25}$	Jodreaction
2½ Minuten	205,3°	völlig braun
5 "	201,0°	" "
10 "	197,8°	hellbraun
20 "	196,0°	"
30 "	195,6°	keine Reaction
60 "	194,7°	" "

Zusatz von 10 CC. vom gleichen Malzextract per 100 CC. :

90 Minuten	194,2°	keine Reaction.
------------	--------	-----------------

Zusatz von 8,7 CC. vom gleichen Malzextract per 100 CC. :

120 Minuten	192,8°	keine Reaction.
-------------	--------	-----------------

Natriumhydrat. — Wird Malzextract auf 66° erhitzt und mit *Natriumhydrat* ganz schwach alkalisch gemacht, so geht der schließliche Drehungswinkel der Stärkeproducte nicht unter 202° herunter; es ist dies derjenige Winkel, welcher dem Maximum der Jodreaction auf Erythrodestrin bei allen Verwandlungen mit bis auf 66 bis 76° erhitztem Malzextract

entspricht. Späteres wiederholtes Hinzufügen vom gleichen Malzextract drückt die Gröfse des Winkels nicht weiter herab, wie aus dem nachfolgenden, in Fig. 11, Tafel II graphisch dargestellten Versuche hervorgeht.

Per 100 CC. 5 Grm. Stärke, 25 CC. Malzextract auf 66° erwärmt und mit NaHO *ganz schwach* alkalisch gemacht.

Zeitdauer	$[\alpha]_D^{20}$	Jodreaction
2 $\frac{1}{2}$ Minuten	207,8°	violett, viel Stärke
5 "	204,6°	tiefbraun, wenig Stärke
10 "	204,0°	tiefbraun, keine Stärke
20 "	202,0°	" " "
30 "	202,0°	" " "
60 "	202,0°	" " "

Zusatz von 9,3 CC. vom gleichen Malzextract per 100 CC. :

90 Minuten 203,0° tiefbraun, keine Stärke.

Zusatz von 8,2 CC. vom gleichen Malzextract per 100 CC. :

120 Minuten 203,0° tiefbraun, keine Stärke.

Wird Malzextract mit Soda etwas stärker alkalisch gemacht, so erlischt die diastatische Kraft desselben vollständig. Bei allen Versuchen mit neutralisirtem Malzextract auf Stärke war die fortschreitende Wirkung von einem merkbares Niederschlage von Albuminoiden begleitet.

Die moleculen Verwandlungen der Stärke.

Die oben beschriebenen Versuche erweisen unserer Ansicht nach die Möglichkeit von mindestens vier bestimmten Verwandlungen, welche die Stärke einzugehen vermag. Die weitaus bestimmteste, gewöhnlichste und stabilste von diesen ist die schließliche Reaction, die überaus leicht zu erzielen ist mittelst nicht über 60° hinaus erwärmtem Malzextract, und welche 162,6° zum specifischen Drehungsvermögen ihrer Producte und 49,3 zum Kupferoxydreducirungsvermögen hat.

Den nächstfolgenden ausgezeichneten Punkt bildet das Verschwinden der Jodreaction auf Erythrodextrin, wenn die Stärke

mit auf 66° erwärmtem Malzextract behandelt wird. Diese Verwandlung findet bei $[\alpha]_D^{25} = 188,5^\circ$ und $\alpha = 25,0$ (ungefähr) statt und ändert sich bei verschiedenen Quantitäten Malzextract nur überaus wenig.

Die nächste scharf markirte Reaction wird erzielt mit auf 75° erhitztem Malzextract, sowie auch mit auf 66° erhitztem und mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachten Malzextract; dabei sind die erlangten Werthe $[\alpha]_D^{25} = 195$ bis 196° und $\alpha_{3,86} = 18,9$.

Die höchste durch unsere Versuche festgestellte, scharf markirte Verwandlung wird erzielt durch die Wirkung des auf 66° erwärmten und mittelst Soda sehr schwach alkalisch gemachten Malzextracts, wobei die gleiche Reaction bei allen Verwandlungen über 66° sich durch das Erscheinen der höchsten Färbung durch Jod auf Erythrodextrin kenntlich macht. Die Werthe für die Verwandlung, d. h. $[\alpha]_D^{25} = 202$ bis 203° und $\alpha = 12,7$, kommen denen von O'Sullivan's Formel beinahe gleich, doch ist das Dextrin ein Erythrodextrin.

Umwandlung der höheren Spaltungsproducte in niederere.
— Werden die Producte einer Stärkeverwandlung mit optischer Thätigkeit von über 162,5° mit etwas unerhitztem Malzextract bei 50 bis 60° behandelt, so sinkt das spezifische Drehungsvermögen des in Lösung befindlichen Körpers sehr rasch bis auf 162,5° herunter, und gleichzeitig steigt das Kupferoxydreducirungsvermögen bis auf ungefähr 49,3. Auf dieser Stufe angelangt, verbleiben gedachte Factoren eine Zeit lang constant. Unter günstigen Umständen tritt jener Wechsel plötzlich ein und nicht durch eine allmälige und langsame Wasseraddition, wie sich aus den nachfolgenden Versuchen ersehen läßt.

Die Verwandlung der Stärke mit vorgängig bis auf 66° erhitztem Malzextracte fand auf dem gewöhnlichen Wege statt;

die Reaction wurde ungefähr 10 Minuten nach Beginn durch Kochen sistirt. Die Stärkeproducte ergaben in der Analyse nach der Correction folgende Werthe :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 187,8^{\circ} \text{ und } \kappa_{\text{D}}^{20} = 28,9,$$

was dem folgenden Procentsatze der Bestandtheile entspricht :

Maltose	47,8
Dextrin	52,7
	<hr/>
	100,0.

Zu 100 CC. dieser Lösung, mit einem Gehalte von 5 Grm. fester Bestandtheile, wurden 5 CC. *unerhitzten* Malzextracts bei einer Temperatur von 60° hinzugethan. Nach Ablauf von zwei Minuten fanden sich die Coëfficienten für die Stärkeproducte wie folgt :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 162,6^{\circ} \text{ und } \kappa = 49,3,$$

was einem Procentgehalt von

Maltose	80,8
Dextrin	19,2
	<hr/>
	100,0

entspricht. Dieses Verhältniss wurde durch fernere 15 Minuten lange Digestion nicht weiter alterirt.

Bei einem anderen ähnlichen Versuche, bei dem die Werthe für die gekochte Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 184,2^{\circ} \text{ und } \kappa_{\text{D}}^{20} = 31,8$$

betrugen, wurden dieselben durch 2 Minuten langes Einwirken von 5 CC. unerwärmten Malzextracts bei 50° auf

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 164,4^{\circ} \text{ und } \kappa_{\text{D}}^{20} = 48,9$$

gebracht, worauf dieselben einige Zeit lang constant blieben.

Nehmen wir an, dass die Achroodextrine aus den höheren und niederen Verwandlungen identisch sind, so scheint kein ausreichender Grund dazu vorhanden zu sein, warum die Wasserbindungen derselben bis zu einem gewissen Grade so rasch stattfinden und dann plötzlich stille stehen sollten. Diese Erscheinung kann nicht etwa eine durch das Vorhandensein eines grossen Ueberschusses von Maltose herbeigeführte Ab-

schwächung der diastatischen Kraft des Verwandlungssagens zum Grunde haben, da eine solche Flüssigkeit fähig ist, ein weiteres Quantum Stärke bis zu der gleichen Höhe zu reduciren.

Die natürlichste Erklärung hierfür besteht nun darin, daß die Dextrine keine *metameren*, sondern *polymere* Körper sind, indem diejenigen, welche Verwandlungen von höherer optischer Thätigkeit entsprechen, ein größeres Molecul besitzen, als die aus Verwandlungen mit niedererer optischer Thätigkeit sich ergebenden, und daß die letzteren aus den ersteren durch eine theilweise Wasserbindung mit darauf folgender Eliminirung von Maltose erzeugt werden.

Durch Abscheiden und Prüfen der Dextrine sind wir in dieser Ansicht bestätigt worden.

Seitdem wir zu obigen Schlüssen gelangt, haben Musculus und Gruber*) eine gleiche Theorie vorgebracht zur Erklärung gewisser Thatsachen, die dieselben in Verbindung mit der Wirkung von gefällter Diastase auf die Stärke beobachtet hatten. Sie betrachten die Stärke als ein Polysaccharid mit der Formel $n(C_{12}H_{20}O_{10})$, das unter dem Einflusse von Diastase und Säuren Wasser aufnimmt und darauf Zersetzung erleidet**).

Diese Anschauung über die Constitution der Stärke oder richtiger gesagt der löslichen Stärke ist unserer Ansicht

*) Bull. soc. chim. **30**, 69.

**) Dr. Armstrong, der eben mit der Bearbeitung einer neuen Ausgabe von Miller's organischer Chemie beschäftigt ist, hat uns einen vor dem Erscheinen der Musculus' und Gruber'schen Arbeit gefertigten Druckbogen zur Einsicht übergeben, worin ausgeführt ist, daß aus den Untersuchungen von O'Sullivan nothwendigerweise auf ein sehr hohes Moleculargewicht der Stärke zu schließen sei, so zwar, daß das Stärkemolecul, je nachdem das Dextrin der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ oder $C_{24}H_{40}O_{20}$ entspreche, 72 bzw. 144 Atome Kohlenstoff enthalten müsse.

nach vollkommen correct und stimmt mit unseren Versuchen durchaus überein.

Bei aufmerksamem Betrachten unserer Ergebnisse findet man, daß die einfachste Formel, die sich für lösliche Stärke annehmen läßt,

ist.

Die erste Wirkung der Verwandlungsagens im Malzextract auf dieses complicirte und wandelbare Molecul äußert sich in der durch Wasseraddition bedingten Abtrennung einer von diesen 10 Gruppen und Umwandlung derselben in Maltose, während die übrig bleibenden 9 Gruppen sich zu dem ersten Dextrin der Reihe, dem Erythrodextrin α , constituiren.

Dieses Dextrin wird durch weitere Wasseraddition wieder in ein Molecul Maltose und in das Erythrodextrin β , welches aus 8 Gruppen $C_{12}H_{20}O_{10}$ besteht, gespalten, und dieses geht seinerseits wieder in ein Molecul Maltose und ein Dextrin, welches nunmehr aus sieben solcher Gruppen besteht und das erste Achroodextrin genannt wird, über.

In dieser Weise geht, können wir sagen, die weitere Differenzirung oder der Abbau des ursprünglichen Moleculs voran, bis durch immer wieder erneute Wasserbindung schließlic die vollständige Umwandlung in Maltose erreicht worden ist.

Die Anzahl der einzelnen Dextrine, welche nach dieser Hypothese möglich sind, hängt von dem Moleculargewicht des niedrigst möglichen Dextrins ab. Unter der Voraussetzung, daß ein Dextrin existenzfähig ist, welches in seinem Molecul ebensoviel Kohlenstoffatome wie die Maltose enthält, würde man neun verschiedene Stufen bis zur vollständigen Umwandlung in Maltose zu gewärtigen haben, jedoch nur acht, im Falle das niedrigste Dextrin doppelt so viele Kohlenstoffatome als die Maltose enthalten sollte.

In der folgenden Tabelle sind mit Zugrundelegung der vorstehenden Hypothese die Werthe von $[\alpha]_D^{20}$ und n_D^{20} für die den verschiedenen theoretischen Verwandlungsstufen entsprechenden Producte aufgezeichnet.

Nr. der Verwandlungen	$[\alpha]_D^{20}$	n_D^{20}	Resultirende Dextrine
Lösliche Stärke	210,0°	0	—
1	209,0°	6,4	Erythrodextrin α
2	202,2°	12,7	" β
3	195,4°	18,9	Achroodextrin α
4	188,7°	25,2	" β
5	182,1°	31,3	" γ
6	175,6°	37,3	" δ
7	169,0°	43,3	" ϵ
8	162,6°	49,3	" ζ
9	156,3°	55,1	" η
Maltose	150,0°	61,0	—

Unter diesen möglichen Verwandlungen haben unsere Versuche ganz unverkennbar die Existenz von Nr. 2, 3, 4 und 8 festgestellt, während Anzeichen von 5 und 6 sich häufig in verschiedenerlei Weise bemerklich gemacht haben, jedoch nicht mit derselben Sicherheit, wie in den anderen Fällen.

Die Nr. 1 und 2 entsprechenden Dextrinarten sind Erythrodextrine, wogegen die übrigen Achroodextrine sind.

Das beständigste Dextrin ist jenes der Umwandlung 8. Zwischen dieser Stufe und der vollständigen Verwandlung in Maltose haben wir kein Anzeichen einer Abschwächung der Reaction wahrnehmen können. Die Verwandlung 9 kann allerdings dadurch erzielt werden, dass man 8 auf einige Zeit mit unerwärmtem Malzextract fort digerirt, allein die Abnahme des Winkels ist stetig und regelmässig bis zum Erscheinen der Maltose.

Durch die ganze Reihe der mit Malzextract unter den verschiedenartigsten Umständen bewerkstelligten Stärkeverwandlungen sind die erzielten Ergebnisse stets mit der

Hypothese vereinbar gewesen, daß die Wasseranziehung und Spaltung*) des löslichen Stärkemoleculs von der Erzeugung

- 1) eines krystallisirbaren Körpers, der *Maltose*, mit specifischem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 150^\circ$ und einem Kupferoxydräductionsvermögen $= 61$, und
- 2) einer Reihe nicht krystallisirbarer Körper, *Dextrine* genannt, welche sämmtlich ein und dasselbe specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 216$, aber kein Reductionsvermögen haben,

begleitet ist.

Musculus hat angegeben, daß die verschiedenen Dextrinarten sich dem polarisirten Lichte gegenüber verschiedenartig verhalten und sämmtlich in verschiedenem Grade fähig sind, Kupferoxyd zu reduciren. Wird diese Angabe als richtig angenommen, so leuchtet es ein, daß die Werthe von $[\alpha]_D$ und α für die Dextrine auf den sämmtlichen Stufen der Reihe in umgekehrtem Verhältnisse wechseln müssen, und zwar derart, daß diese Körper als Mischungen oder Verbindungen von Maltose mit einem Dextrin von $[\alpha]_D = 216^\circ$ und ohne Reductionsvermögen zu betrachten sind.

Diese Anschauung haben wir in gegenwärtiger Abhandlung durchgängig vertreten.

Augenblicklich befassen wir uns mit der Isolirung und Untersuchung der verschiedenen Dextrinarten; diese Arbeit verspricht überaus interessante Ergebnisse zu liefern und wir hoffen in nicht allzulanger Zeit im Stande zu sein, die Resultate unserer diesbezüglichen Versuche veröffentlichen zu können.

*) Dr. Armstrong hat für diesen chemischen Vorgang, d. h. für eine Hydratbildung mit gleichzeitiger oder darauffolgender Spaltung des Moleculs, die Bezeichnung „Hydrolyse“ vorgeschlagen. Die Verwandlung der Stärke in Maltose und Dextrin, die Invertirung des Rohrzuckers sind Beispiele einer solchen *hydrolytischen Wirkung*, wogegen bekanntlich z. B. die Umwandlung des Aethylenoxyds in Glycol nur einer einfachen Hydratbildung gleichkommt.

Ist die Dextrose ein Product der Einwirkung des Malz-extracts auf Stärke?

Um auf diese wichtige Frage eine Antwort zu finden, haben wir das Ergebniss der anhaltenden Einwirkung von beträchtlichen Mengen Malzextract auf eine Lösung von Dextrin-Maltose von bekannter Zusammensetzung untersucht.

Bei diesen Untersuchungen wurde auf's Fleissigste dafür Sorge getragen, dafs Duplicatsspecimina von Malzextract in absolut der gleichen Weise behandelt wurden, wie die Verwandlungsflüssigkeiten selber.

Versuch I

Es wurde auf gewöhnlichem Wege eine Lösung von Verwandlungsproducten dargestellt, welche folgende Werthe ergab :

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 163,6^{\circ}$	Maltose	80,1
$\kappa_{\text{D}}^{20} = 48,9$	Dextrin	<u>19,9</u>
		100,0.

Zu 76 CC. dieser Lösung wurden 25 CC. vorgängig bis auf 62° erhitzten Malzextracts hinzugegeben. Die Mischung wurde 16 Stunden lang bei 55° digerirt; die Stärkeproducte ergaben hierauf folgende corrigirte Daten :

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 152,1^{\circ}$	Maltose	97,8
$\kappa_{\text{D}}^{20} = 58,6$	Dextrin	<u>2,2</u>
		100,0.

Versuch II

Stärkeverwandlung bei 60° C. mit auf 62° erwärmtem Malzextract. Zeitdauer der Verwandlung : 1 Stunde.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 164,0^{\circ}$	$\kappa_{\text{D}}^{20} = 49,57.$
--	-----------------------------------

Diese Lösung wurde nach Abkochen in drei Theile, A, B und C getheilt.

A. 74,5 CC. mit 25,5 CC. unerhitzten Malzextractes 16 Stunden bei 53° C. digerirt.

Stärkeproducte corrigirt :

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 147,0^{\circ}$	$\kappa_{\text{D}}^{20} = 61,5.$
--	----------------------------------

B. 74,6 CC. mit 25,4 CC. vorher auf 62° erhitzten Malzextractes 16 Stunden lang bei 53° C. digerirt.

Stärkeproducte corrigirt :

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 150,5$	$\kappa_{\text{D}}^{20} = 58,3.$
------------------------------------	----------------------------------

C. 74,5 CC. mit 25,5 CC. *gekochten* Malzextracts 16 Stunden lang bei 53° digerirt.

Stärkeproducts corrigirt :

$$[\alpha]_{\text{D}} 3,86 = 166,0^{\circ} \quad \alpha_{3,86} = 49,8.$$

Bei diesem letzteren Versuche II mußte, um alle aus dem Malzextract nöthig werdenden Correctionen zu erzielen, eine besondere Analyse angestellt werden :

- 1) von dem auf 62° erwärmten und eine Stunde lang bei 60° digerirten Malzextract;
- 2) von Nr. 1, nachdem die Lösung auf den Siedepunkt gebracht worden;
- 3) von unerwärmtem Malzextract nach 16 stündiger Digestion bei 58°;
- 4) von auf 62° erwärmtem und 16 Stunden lang bei 53° digerirtem Malzextract;
- 5) von gekochtem und 16 Stunden lang bei 53° digerirtem Malzextract.

Nur mit Hülfe dieser Vorsichtsmafsregeln beim Behandeln eines so veränderlichen Körpers wie Malzextract können irgend genaue Ergebnisse erzielt werden.

Bei den nachfolgenden Versuchen wurde nicht die ganze Menge des Malzextracts am Anfange auf einmal zugefügt, sondern sie wurde, auf mehrere Portionen vertheilt, in auf einander folgenden Zeiträumen zugegeben.

Versuch III

Es wurde eine Lösung von Verwandlungsproducten bereitet, welche nach der Correction :

$$[\alpha]_{\text{D}} 3,86 = 162,3^{\circ} \quad \alpha_{3,86} = 49,6$$

ergab. Von dieser Lösung wurden 75 CC. bei 50° C. 16 Stunden lang mit 24,7 CC. Malzextract digerirt, die zu drei verschiedenen Perioden hinzugegan wurden. Für die Stärkeproducts ergaben sich die corrigirten Werthe :

$$[\alpha]_{\text{D}} 3,86 = 147,7^{\circ} \quad \alpha_{3,86} = 60,8.$$

Versuch IV.

Ursprüngliche Stärkeproducts :

$$[\alpha]_{\text{D}} 3,86 = 164,3^{\circ} \quad \alpha_{3,86} = 48,5.$$

Von dieser Lösung wurden 66 CC. 28 Stunden lang mit 34 CC. Malzextract digerirt; letzteres war in vier verschiedenen Portionen zugefügt worden.

Stärkeproducte, corrigirt :

$$[\alpha]_D^{20} = 148,2^\circ \quad \alpha = 58,6.$$

Aus den sämtlichen hier angegebenen Versuchen ergibt sich ganz klar, daß auch durch eine anhaltende Einwirkung von Malzextract auf Stärke *keine Dextrose gebildet wird*. Das Endproduct der Reaction ist *Maltose*, welche, wie wir schon oben nachgewiesen, weder durch das Verwandlungsgagens selber, noch durch das geringe im Malzextract enthaltene Quantum Säure eine weitere Wasseraddition erleidet. Die von anderen Seiten behauptete Bildung von Dextrose mag theils durch Thatsachen begründet sein, und es sind dann ohne Zweifel die von uns als so nothwendig erkannten Vorsichtsmaßregeln nicht genügend beobachtet worden, oder sie beruht auf einem Irrthum, zu dem der bisher angenommene zu hohe Werth des Kupferoxydreducirungsvermögens Veranlassung gegeben hat.

Das Wesen der Diastase.

Wird Malzextract allmähig erwärmt, so wird ein Gerinnen zuerst bei ungefähr 46° bemerkbar. Wird diese Temperatur beibehalten, so findet der höchste unter diesen Verhältnissen mögliche Grad von Fällung in 15 bis 20 Minuten statt, und das Forterwärmen hat keinen weiteren Einfluss. Wird jedoch die Temperatur um ein Paar Grade erhöht, so tritt ein weiteres Gerinnen ein, welches hinwiederum ziemlich bald seinen Höhepunkt erreicht. Diese Zunahme des Gerinnens mit der Temperatur geht bis auf ungefähr 95° C. fort.

Die bei irgend einer Temperatur sich ergebende Menge an geronnener Substanz aus demselben Quantum Normalmalzextract findet sich in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet. In der dritten Spalte sind hier die absoluten Werthe des Eiweißniederschlags in Procenten auf die bei 100° erhaltene Fällung bezogen.

Angewandt : 100 CC. Normalmalzextract.		
Temperatur	Geronnenes Eiweiß in Grammen	Procentsatz des Gesamtbetrags
50°	0,044	19,1
60°	0,123	53,5
66°	0,155	67,4
76°	0,186	80,8
100°	0,230	100,0.

Eine jede Stufe in dem durch die Wärme herbeigeführten Gerinnen des Malzextracts ist von einer bestimmten Aenderung in dessen Stärkeverwandlungsvermögen begleitet; und umgekehrt haben wir niemals eine Aenderung im Stärkeverwandlungsvermögen entdecken können, welche nicht mit deutlich wahrnehmbaren Gerinnungserscheinungen verbunden gewesen wäre.

Hierzu kommt noch, daß bei 80 bis 84°, wo die diastatische Kraft des Malzextracts erlischt, fast sämtliche dem Gerinnen ausgesetzte Albuminoide niedergeschlagen sind. Hieraus folgern wir, daß die diastatische Kraft eine Function der gerinnungsfähigen Albuminoide selber ist und sich nicht, wie bisher allgemein angenommen, vom Vorhandensein eines bestimmten Verwandlungssagens herschreibt.

Diese Anschauung gewinnt noch fernerem Halt durch die nachfolgenden Betrachtungen. Wird Malzextract ein- oder zweimal unter einem geringen Drucke durch eine dünne Thonzelle, wie z. B. eine Batteriezelle mit sehr engen Poren filtrirt, so stellt sich heraus, daß das bis zum Kochen erhitzte Filtrat keine Albuminoide, sondern nur eine Spur von phosphorsaurem Kalk fallen läßt. Diese Erscheinung schreibt sich zweifelsohne von der gleichen Ursache her, wie wir sie beschrieben haben, als wir auf die Eigenschaften der in gleicher Weise behandelten löslichen Stärke aufmerksam machten. Da die Albuminoide höchst colloïdal sind und ein großes „Lösungsmolecul“ besitzen, so lassen sie sich nicht durch die gedachte

Wand durchfiltriren *). Abgesehen von diesem Verluste an Albuminoiden haben wir keinerlei Aenderung in der Zusammensetzung des so behandelten Malzextracts zu entdecken vermocht; allerdings nimmt das Rechtsdrehungsvermögen der Flüssigkeit etwas zu, allein dies rührt ganz ausschliesslich von der Abscheidung des linksdrehenden Eiweisses her.

Wird das Verhalten der filtrirten Flüssigkeit gegen Stärkekleister einer Prüfung unterzogen, so findet man, dass dieselbe *absolut keine Verwandlungskraft besitzt. Dieselbe hat alle diastatische Wirksamkeit eben so vollkommen verloren, als wenn sie auf ihren Siedepunkt erhitzt worden wäre.*

In diesem Falle ist hinwiederum, ohne dass Wärme zur Anwendung gekommen wäre, die Entfernung der gerinnungsfähigen Albuminoide mit dem Verluste des Verwandlungsvermögens verbunden. Die diastatische Wirkung scheint von den gerinnungsfähigen Albuminoiden eben so untrennbar zu

*) Diese Ergebnisse sind von besonderem Werthe für die Beurtheilung eines von Dr. W. Roberts beschriebenen Versuchs, von dem häufig behauptet wird, dass derselbe eine mächtige Waffe gegen die Lehre von der leblosen Zeugung (Abiogenesis) bilde. Dieser Beobachter fand, dass beim Filtriren eines von Bakterien wimmelnden Pflanzenaufgusses durch eine poröse irdene Wand die filtrirte Flüssigkeit, wenn dieselbe auch in, die Erzeugung von Organismen begünstigende Temperaturverhältnisse gebracht wurde, unfruchtbar und unverändert blieb, welches Ergebniss ausschliesslich der Trennung der Bakterien und ihrer Keime von der Flüssigkeit zugeschrieben wurde. Nun sehen wir aber, dass auch die Flüssigkeit durch eine solche Behandlung sehr bedeutend geändert werden kann, indem die Albuminoide oder plastischen Körper, auf welchen die Heterogenisten ihre Lehre von der spontanen Erzeugung von Leben gründen, theilweise oder gänzlich entfernt werden.

Wir wollen hier durchaus nicht als Verfechter der Abiogenesis angesehen werden, welche nach unserer Ansicht sogar Vieles gegen sich hat; wir wollen nur darauf aufmerksam gemacht haben, dass dieser sogenannte Fundamentalversuch von Dr. Roberts keineswegs den ihm zugeschriebenen Werth besitzt.

sein, wie die Erzeugung von Weingeist es von der Hefenzelle ist, mindestens halten wir die Thatsachen, welche für die erstere Annahme sprechen, sind eben so beweisend, wie diejenigen, welche zur Begründung des Causalnexus zwischen Hefe und Weingeist vorgebracht werden.

Die Gerste enthält vor ihrer Keimung mehr lösbare, coagulirungsfähige Albuminoide, als nach Vollendung des Malzprocesses. Nachfolgende Tabelle stellt die Ergebnisse dar, die durch Coagulirung gleicher Mengen *normalen* wässerigen Gerstenextracts bei verschiedenen Temperaturen erzielt worden sind. Die Gerste war dieselbe, wie die, welche beim letzten derartigen Versuche nach der Keimung verwendet worden war, und es wurden 100 Th. Gerste statt 80 Th. Malz zur Herstellung des Extracts gebraucht.

100 CC. Normalgerstenextract.		
Temperatur	Geronnenes Eiweiß in Grammen	Procentsatz, bezogen auf das gesammte bei 100°C. gefällte Quantum
50°	0,063	18,3
60°	0,194	56,5
66°	0,233	67,9
76°	0,311	90,6
100°	0,343	100,0.

Obgleich das absolute Quantum von coagulirbarem Eiweiß in der Gerste bedeutend größer ist, als im Malz, so ist doch der Procentsatz des gesammten bei der gleichen Temperatur gefällten Quantums in beiden Fällen ziemlich gleich.

Die gerinnungsfähigen Albuminoide des frischen Gerstenextracts sind allem Anscheine nach von denen des Malzextracts wenig verschieden, doch aber besitzen dieselben nur eine beschränkte diastatische Kraft. Die erst bei Temperaturen über 66° geronnenen Theile üben auf Stärkekleister keine Wirkung aus, während die unter 60° gefällten eine schwache Wirkungskraft besitzen, die jedoch wahrscheinlich nur den fünfzigsten oder hundertsten Theil der Intensität der bei der-

selben Temperatur im Malzextract in Lösung befindlichen Theile beträgt.

Während des Keimungsprocesses müssen die gerinnungsfähigen Albuminoide offenbar einige Veränderung erleiden, welche, ohne auf deren physikalische Eigenschaften einen grossen Einfluss auszuüben, denselben eine bedeutende potentielle Energie ertheilt.

Möglich ist, dass diese Körper aus Theilen des Zellenprotoplasmas (welches noch einige von den Eigenschaften des lebenden Protoplasmas zurückbehalten hat) bestehen, die sich in einem Zustand schwankender Molecularspannung befinden, während sie die für die Bedürfnisse des wachsenden Embryos erforderlichen Aenderungen erleiden. Diese Aenderungen gehen wahrscheinlich von der äussersten Colloïdform bis zu einem Zustande, bei welchem ein leichteres Durchdringen der Zellenwände möglich ist.

Durch die eigenthümliche Molecularspannung erlangen die Albuminoide eine gewisse Labilität in ihrer Zusammensetzung und dadurch wiederum werden sie befähigt, unter günstigen Umständen die Hydrolyse der Stärke herbeiführen zu können.

Bis jetzt ist es uns nicht möglich gewesen, irgend einen charakteristischen Wechsel in dem Zustande des Verwandlungssagens zu entdecken, welcher mit der Freigebung einer so bedeutenden Energie im Zusammenhang stünde; eine solche Veränderung muss aber auf alle Fälle vor sich gehen.

Das Verwandlungsvermögen der verhältnissmässig wenig activen Gerstealbuminoide lässt sich auch nach deren Trennung vom Korne und demgemäss ohne Hülfe von Keimung erhöhen. Ein auf einige Stunden bei 30° C. der Wirkung von gewöhnlicher Hefe ausgesetzter Gerstenextract gewinnt durch eine solche Behandlung bedeutend an Fähigkeit, die Stärke zu verwandeln. Eine genau dem gleichen Prozesse ausgesetzte

Mischung von Hefe und reinem Rohrzucker liefert eine Flüssigkeit, welche nicht die geringste Einwirkungskraft auf die Stärke besitzt. Es leuchtet ein, daß das Wachsthum der Hefenzelle gewisse Aenderungen in den Albuminoiden herbeizuführen vermag, welche beim gewöhnlichen Keimungsprocesse durch die Wirkung der lebenden Pflanzenzelle selber erzeugt werden. Diese bemerkenswerthe Wirkung scheint sich auf die *Saccharomyces* zu beschränken. Wenn nur Schizomyceten im Gerstenextract vorhanden sind, so gewinnt der Aufgufs durchaus nicht an diastatischem Vermögen, sondern verliert im Gegentheil noch rasch dasjenige, welches er ursprünglich besafs.

Unserer Anschauung nach dürfte sich durch eine Combination der Grundzüge von Liebig's Gährungs-theorie mit einem Theile von Frémy's „Hemiorganisations“-Hypothese (S. sur la génération des ferments) eine rationelle Erklärung aller auf die sogenannte diastatische Gährung bezüglichen Thatsachen gewinnen lassen.

Mit der obigen Hypothese wird der Einfluß der Wärme auf die nachfolgende Wirkung des Malzextracts auf die Stärke verständlicher, als er es bisher gewesen.

Die erste Wirkung der Wärme besteht darin, daß durch „Gerinnung“ die Modificationen des Zellenprotoplasmas zerstört werden, welche während ihrer Wirksamkeit eine hinreichende Kraft freigaben, um die Hydrolyse der kleineren und weniger schwankenden Molecule der in der Reihe am Niedersten stehenden Dextrinarten herbeizuführen. Während nun die Quantität dieser thätigeren Körper durch die Erhöhung der Temperatur nach und nach abnimmt, verbleiben diejenigen Albuminoide uncoagulirt, welche eine verhältnißmäßig geringe Kraftmenge freizugeben fähig sind; letztere genügt allerdings, um die zusammengesetzteren und schwankenderen Molecule der höheren Dextrinarten zu hydrolysiren, nicht

aber, um irgend eine Aenderung in den weniger schwankenden Moleculen der niedereren Dextrinarten herbeizuführen.

Die diastatischen Gährstoffe, unähnlich den organisirten, besitzen keinerlei Wiedererzeugungsvermögen, und demgemäß ist deren Verwandlungswirkung beschränkt und steht in genauem Verhältnisse zu dem vorhandenen Verwandlungssagens. Unter so bewandten Umständen läßt sich die relative Verwandlungsfähigkeit von zwei Malzaufgüssen leicht dadurch ermitteln, daß man zwei Stärkeverwandlungen unter absolut den gleichen Verhältnissen vor sich gehen läßt und eine den im Obigen beschriebenen ähnliche Zeitcurve errichtet. Das relative Verwandlungsvermögen läßt sich danach bemessen, wie weit die Stärke in einer bestimmten Zeit reducirt wird.

Burton on Trent, Juli 1879.

Zur Kenntnifs einiger Ultramarinverbindungen;

von *Karl Heumann*.

(Eingelaufen den 27. August 1879.)

E r s t e A b h a n d l u n g.

Seit Gmelin's Verfahren zur künstlichen Darstellung der dem Lasurstein zu Grunde liegenden blauen Substanz an die Oeffentlichkeit gelangte, sind von verschiedenen Chemikern zahlreiche, aber vergebliche Versuche zur Gewinnung solcher Ultramarine angestellt worden, welche Kalium oder andere Metalle statt des Natriums enthalten.