Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 12.

15. Juni 1905.

9. Band.

**Die Verwendung der Gärmethoden im Laboratorium,
ein Beitrag zur Kenntnis des Stärkesyrups.**

Von

Dr. von Raumer in Erlangen.

Die Verwendung der Gärmethoden im analytischen Laboratorium ist bisher noch wenig verbreitet, obwohl diese Verfahren in vielen Fällen die einzigen sind, welche zu einigermaßen brauchbaren Ergebnissen führen. Die Honiganalyse, die Untersuchung von Fruchtsäften und Fruchtmarmeladen u. s. w. dürften einzig mit Hilfe der richtig ausgeführten Gärung zu einem befriedigenden Ziele führen, da alle anderen Verfahren entweder zu umständlich und deshalb in der Praxis nicht verwendbar sind, oder aber zu unsichere Ergebnisse liefern. Die Hauptstreitfrage bei den Gärverfahren ist die, welche Hefen man am besten zur Gewinnung einwandfreier und unter sich übereinstimmender Ergebnisse verwendet. Bisher hat man in den meisten Fällen mit Hefenmischungen gearbeitet, wie sie in der Praxis verwendet zu werden pflegen und unter den Kollektivnamen Weinhefen, Bierhefen und Preßhefen bekannt sind.

Gegen diese Art der Gärungsanalyse wurde nun der Einwand erhoben, daß solche Hefenmischungen zu wenig einheitlich in ihrer Wirkung seien und daß daher nur mit reingezüchteten Hefenrassen übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden könnten. Ich bin weit davon entfernt, dieser Ansicht die Berechtigung abzuspochen. Die großen Fortschritte in der Gärungstechnik, welche einzig der Erforschung der rein gezüchteten Hefenrassen zuzuschreiben sind, haben dem Praktiker die Möglichkeit gegeben, seine Gärung so zu leiten, daß er einzelne Zucker- und Dextrinarten vergären kann, andere von der Vergärung ausschließt, je nachdem es ihm für den Charakter des jeweils herzustellenden Getränkes nützlich erscheint.

Die Schwierigkeiten, welche der Verwendung rein gezüchteter Hefenrassen entgegenstehen, sind jedoch gegenwärtig noch so unüberwindliche, daß es fraglich erscheint, ob in absehbarer Zeit die Möglichkeit gegeben sein wird, das Ideal hier zu erreichen. Ist es doch unter Umständen schon schwer, bestimmte Hefenmischungen zu bekommen, um Gärungsversuche anzustellen.

So wollte ich bei solchen Versuchen die Weinhefe mit verwenden. Ich schrieb nach Würzburg, um solche Hefen zu bekommen, und erhielt von zwei Seiten die Antwort, daß die heurigen Weine bereits von der Hefe abgelassen seien, vor Verlauf von drei bis vier Monaten, bis wieder neue Abzüge erfolgten, Weinhefen daher nicht erhältlich seien. Ich habe mich dann an Beerenkeltereien gewandt, da die Beerenweine zu dieser Zeit eben in Gärung waren und habe hier notdürftige Aushilfe erlangt.

Spezialhefen sind nun zwar in allen gärtechnischen Instituten immer vorhanden,

aber nicht in der nötigen Menge. Ein äußerst zuvorkommender Kollege in diesem Fache versprach mir auf Anfrage eine Reinkultur von *Saccharomyces Marxianus*, aber erst nach Verlauf von zwei Monaten konnte soviel als zu einigen Versuchen nötig war, gezüchtet werden.

In der Praxis sind nun diese Wartezeiten ein unbedingtes Hindernis für die Verwendung solcher Hefen. Es fragt sich nun, kann das Laboratorium mit den sofort zur Verfügung stehenden Hefensorten mit Erfolg arbeiten, oder nicht?

Diese Frage ist bisher noch nicht endgültig entschieden und bedarf daher der weiteren Bearbeitung. Bisher wurden als hauptsächliche Hefensorten bei Analysen die verschiedenen Preßhefen, die Bierhefen und die Weinhefe verwendet. Während die Preßhefen den Vorzug haben, alle Zuckerarten glatt und rasch zu vergären, haben sie andererseits den Nachteil, die verschiedenen Dextrine in ganz verschiedener Abstufung abzubauen. Die untergärigen Bierhefen vergären zwar die Zuckerarten, welche hier in Betracht kommen, unter günstigen Bedingungen rasch und vollständig und lassen die Dextrine ziemlich unberührt, ihr Mangel liegt aber eben darin, daß eine Grenze zwischen Zuckerarten und Dextrinen nicht besteht, sämtliche sogenannten unvergärbaren Dextrine sich noch stark reduzierend gegenüber Fehling'scher Kupferlösung erweisen und daher der Streit nicht entschieden ist, ob solche Körper überhaupt als Dextrine zu betrachten sind oder als Mischungen von Dextrinen mit schwer vergärenden Zuckerarten. Daß Bierhefen, *Saccharomyces cerevisiae*, die Dextrine nicht angreifen, geht aus Versuchen von Lintner und anderen hervor. E. O. v. Lippmann¹⁾ sagt: „Wie aus Stärke, so kann auch aus allen Dextrinen und aus Isomaltose Maltose gewonnen werden und zwar sowohl durch Diastase als auch durch die Enzyme mehrerer Hefenarten, z. B. *Saccharomyces Pastorianus* und *Saccharomyces ellipsoideus*, nicht aber *Saccharomyces cerevisiae*.“ Wenn nun *Saccharomyces cerevisiae* die Dextrine nicht in Maltose umwandeln kann, kann sie dieselben auch nicht vergären, da einer Vergärung immer die Hydrolysierung voraus gehen muß.

Die Weinhefen eignen sich nach meiner Ansicht am allerwenigsten zur Verwendung bei der Analyse, da sie nicht imstande sind, in angemessener Zeit eine glatte Gärung zu vollenden und vielen Zuckerarten gegenüber, z. B. Saccharose, Fruktose, besonders aber Maltose, ein nur sehr langsames Gärvermögen zeigen, letztere vielleicht überhaupt nicht, oder nur in Mischung mit anderen Zuckerarten teilweise angreifen.

Versuche mit nach verschiedenen Verfahren hergestellten Preßhefen.

Um auf diesem Gebiete etwas zur Klärung beizutragen, habe ich in den letzten Jahren meine früheren Versuche fortgesetzt und mir möglichst verschiedene Hefen aus verschiedenen Landesteilen kommen lassen, von bayerischen und außerbayerischen Hefefabriken. Die Art der Herstellung der obergärigen Getreidepreßhefen ist gegenwärtig eine ziemlich einheitliche, doch wird ab und zu auch noch nach älteren Verfahren gearbeitet und dann ein Produkt erzielt, welches unter Umständen von den anderen ganz abweichende Eigenschaften besitzt. Man unterscheidet in der Hefenfabrikation die Hefen der künstlichen und der natürlichen Reinzucht.

¹⁾ Vergl. E. O. v. Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten. II. Aufl. 1895, S. 885.

Die künstliche Reinzucht geht von der einzelnen isolierten Hefenzelle aus, welche durch Einsetzen in sterilisierte Würzen unter Ausschluß jeglicher Infektion weiter vermehrt wird. Es können auf diese Weise Hefen der verschiedenen Typen Saaz und Froberg gezüchtet werden, welche den einzelnen Zuckerarten, sowie Dextrinen gegenüber das entgegengesetzte Verhalten zeigen.

Während die meisten Hefen des Typus Saaz gerade noch Maltose vergären, können Hefen des Typus Froberg gezüchtet werden, welche direkt die gesamten Dextrine mitvergären.

Bei der sogenannten natürlichen Reinzucht werden Hefengruppen abgeschieden, welche gleiche oder ähnliche Gärkraft besitzen. Der Vorgang ist etwa folgender: Eine Würze, welche außer Glykose und Maltose noch Isomaltose und Dextrine enthält, wird in Gärung versetzt. Sobald Glykose und Maltose vergoren sind, wird die Tätigkeit der Gruppe Saaz abgeschlossen sein. Die Hefenzellen, welche nicht mehr gären, scheiden auch keine Kohlensäure weiter aus. Es fehlt ihnen daher die Gasentwicklung, welche sie suspendiert erhält, und sie sinken daher zu Boden.

Zieht man nun die Würze vom Geläger ab, so hat man in der Würze die noch weiter gärenden, hoch vergärenden Froberg-Hefen suspendiert, während die niedrig vergärenden Saaz-Hefen bereits im Lager sich befinden.

Im allgemeinen habe ich die Erfahrung gemacht, daß unsere käuflichen, reinsten stärkefreien Preßhefen sich in der Gärkraft von den reinen Bierhefen unserer Großbrauereien, welche ja sämtlich Reinzuchthefen haben, gegenwärtig nicht viel unterscheiden.

Zum Vergleiche der im Handel befindlichen Preßhefen bezüglich ihrer Gärkraft habe ich mir von vier verschiedenen Preßhefefabriken Muster senden lassen. Einer der Fabrikanten schrieb mir nun, er stelle neben seiner gewöhnlichen Preßhefe noch eine solche nach dem alten Wiener Verfahren her und es interessiere ihn, zu erfahren, wie sich die Gärkraft dieser Hefe zu der nach dem neuen Verfahren hergestellten verhalte.

Das alte Wiener Hefebereitungsverfahren ist folgendes: Eine aus Malz, Roggen und Mais hergestellte Maische wird durch Einsetzen von Milchsäurebakterien zur Erzeugung einer schwach sauren Maische zuerst in eine Milchsäuregärung versetzt, welche dann rasch durch Erhitzen und wieder Abkühlen auf Gärtemperatur unterbrochen wird. Dann wird die Hefe eingesäet. Während bei dem neuen Würzeverfahren die Hefe in die abgelaufene klare Würze gebracht wird, bleiben hier sämtliche Treber in der gärenden Maische. Hat die stürmische Gärung begonnen und die Hefe an die Oberfläche gerissen (Hutbildung), dann wird die Hefe abgeschöpft, zur Trennung von mitgerissenen Trebern durch feinmaschige Filtertücher gepreßt und darauf von der Flüssigkeit abgepreßt. Bei dem Wiener Verfahren erhält man somit eine Mischung von hoch und niedrig vergärenden Hefen, während beim Würzeverfahren mehr einheitliche Hefenarten miteinander sich absetzen.

Ich hatte gerade eine Marmelade zu vergären und versuchte nun mit den fünf mir zu Gebote stehenden Hefen, sowohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, die allerdings in der Nacht bis 6° C sank und bei Tag etwa 18° C betrug, als auch im Brutschrank bei konstanter Temperatur von 30° C die Vergärungen zu leiten. Die Untersuchungsergebnisse sind in dem ersten Teile der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I.
1. Versuche mit Marmelade.

Bestimmungen	A. Mit 5 verschiedenen Preßhefen 24 Stunden bei Zimmertemperatur und 3 Tage im Brutschrank bei 30° C vergoren					B. Mit denselben 5 Preßhefesorten wie bei A 5 Tage bei Zimmertemperatur (6—18° C) vergoren				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Hefe, nach dem alten Wiener Verfahren hergestellt	Hefen, nach dem neueren Würzeverfahren hergestellt					Hefen, nach dem neueren Würzeverfahren hergestellt			
Polarisation der 30%-igen vergorenen Lösung im 200 mm-Rohr bei 18° C	−4,5°	+10,2°	+9,6°	+9,98°	+9,30°	+4,9°	+11,4°	+10,5°	+10,9°	+11,8°
Dextrin in 100 g Marmelade nach Inversion der vergorenen Lösung bestimmt mittels Fehling'scher Lösung	4,47 %	9,56 %	8,45 %	8,98 %	8,88 %	6,78 %	11,36 %	10,57 %	10,85 %	11,22 %
Spezifische Drehung des Dextrins $[\alpha]_D$	+167,5°	+177,5°	+189°	+184°	+174°	+120°	+167°	+165°	+167°	+175°
1 g Dextrin in 100 cem Lösung dreht im 200 mm-Rohr	+3,35°	+3,55°	+3,78°	+3,69°	+3,49°	+2,40°	+3,34°	+3,31°	+3,34°	+3,50°

2. Versuche mit Kapillärsyrup¹⁾.

Bestimmungen	2. Versuche mit Kapillärsyrup ¹⁾					2. Versuche mit Kapillärsyrup ¹⁾				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Polarisation der 30%-igen vergorenen Lösung im 200 mm-Rohr bei 18° C	+15,3°	+31,5°	+28,1°	+32,8°	+31,8°	+14,9°	+29,3°	+31,4°	+33,5°	+32,6°
Dextrin in 100 g Syrup nach Inversion der vergorenen Lösung bestimmt mittels Fehling'scher Lösung	14,99 % (15,01)	28,66 %	26,02 %	30,13 %	28,45 %	14,86 %	27,36 %	29,14 %	30,74 %	30,37 %
Spezifische Drehung des Dextrins $[\alpha]_D$	+170°	+183°	+179°	+180°	+186°	+167°	+178°	+178°	+181°	+178°
1 g Dextrin in 100 cem Lösung dreht im 200 mm-Rohr	+3,4°	+3,66°	+3,59°	+3,61°	+3,72°	+3,34°	+3,56°	+3,56°	+3,63°	+3,57°
100 g Dextrin reduzieren direkt Kupfer entsprechend Glykose	19,83 %	—	—	—	—	—	—	—	20,3 %	—

¹⁾ Der verwendete Kapillärsyrup hatte folgende Zusammensetzung:

Spezifisches Gewicht der Lösung 1:5	Trocken- substanz	Glykose, direkt mit Fehling'scher Lösung bestimmt	Dextrin, berechnet aus der Glykose nach der Inversion mit Salzsäure (81,46%) nach Abzug der direkten Reduktion
1,0634	1,4641	48,60 %	34,09 %

Die Konzentration der Marmeladelösungen während der Vergärung sowie bei der Untersuchung war die gleiche, wie ich sie in meiner Arbeit über die Untersuchung und Beurteilung eingekochter Beeren und Fruchtmarmeladen ¹⁾ vorgeschrieben habe, nämlich 30 %ig. Während nun die vier nach dem neuen Verfahren hergestellten Preßhefen, sowohl bei Zimmertemperatur als im Brutschrank, ganz zufriedenstellende, übereinstimmende Ergebnisse lieferten, wich das Resultat mit der nach altem Wiener Verfahren hergestellten Preßhefe sehr stark ab. Ich muß hinzufügen, daß ich nur die im Brutschranke erzielten Ergebnisse als normale gelten lasse, da diese nur bei einheitlicher Temperatur gewonnen wurden, ein Umstand, der bei jeder analytischen Gärung unbedingt beobachtet werden muß, da nur bei gleichen Temperaturen in derselben Zeit übereinstimmende Ergebnisse gewonnen werden können. Während nun bei dieser Marmelade in 30 %-iger Lösung bei Verwendung der vier nach dem neueren Verfahren hergestellten Preßhefen nach der Vergärung eine Drehung von $+9,3^{\circ}$ bis $+10,2^{\circ}$ bei 18°C im 200 mm-Rohr beobachtet wurde, ging die Drehung bei der nach dem Wiener Verfahren hergestellten Hefe auf $+4,5$, also auf kaum die Hälfte herunter. Der Dextringehalt schwankte bei den vier ersten zwischen 8,5 und 9,5 % auf 100 g Marmelade berechnet, während bei der Wiener Hefe nur 4,47 % Dextrin übrig blieben. Die Ergebnisse mit den vier ersten Hefen, welche teils von bayerischen, teils von außerbayerischen Hefenfabriken stammten, konnten also als vollständig befriedigend gelten. Es würde die vorliegende Marmelade nach meiner Berechnung einen Syrupzusatz von 25—30 % gehabt haben. Nach späterer Mitteilung des Fabrikanten betrug er in der Tat 28 %. Auffallend war dagegen das Ergebnis mit der vierten Hefe. Zur Kontrolle, ob die Dextrine des in der Marmelade vorhandenen Syrops vielleicht besonderer Art seien und daher diese Abweichungen sich erklärten, setzte ich eine Versuchsreihe mit wasserhellem, käuflichem Kapillarsyrup an. Die direkte, bisher übliche Analyse dieses Syrops ergab, daß derselbe den normalen Verhältnissen entsprach. Er hatte ungefähr 43,6 % Glykose und 34,0 % Dextrin. Auch bei dieser Vergärung, sowohl im Brutschranke als bei Zimmertemperatur, zeigten sich die gleichen Verhältnisse. Während die Drehung im 200 mm-Rohr bei 30 %-iger Lösung nach der Vergärung mit den nach dem neueren Verfahren gewonnenen Hefen zwischen $+28,1^{\circ}$ und $+33,5^{\circ}$ schwankte und der Prozentgehalt des Syrops an schwer vergärbaren Dextrinen sich auf 26—30 % berechnete, wich die Vergärung mit der nach dem alten Wiener Verfahren gewonnenen Hefe auch hier stark von der mit den anderen vier Hefen ab. Die Drehung in 30 %-iger Lösung betrug hier $+14,9^{\circ}$ bis $15,3^{\circ}$, während sich ein Dextringehalt von 14,8 bis 14,9 % auf 100 g Syrup vorfand.

Auffallend ist nun das berechnete spezifische Drehungsvermögen der restierenden Dextrine. Man sollte annehmen, daß die Hefe, welche den höchsten Vergärungsgrad erzielte, auch die reinsten Dextrine mit dem höchsten spezifischen Drehungsvermögen hinterließ, da durch dieselbe alle den Zuckerarten nahestehenden Dextringruppen vergoren würden. In Wirklichkeit zeigte sich jedoch das gerade Gegenteil. Die unvergoren gebliebenen Dextrine von den höchst vergärenden Hefen hatten das niedrigste spezifische Drehungsvermögen.

Das spezifische Drehungsvermögen der von den nach dem neueren Verfahren gewonnenen Hefen unvergoren gebliebenen Dextrine schwankte zwischen $+174$ und $+189^{\circ}$, während das spezifische Drehungsvermögen des von der Wiener Hefe unver-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 481.

goren gelassenen Dextrins $+120^0$ bis $+167^0$ spezifische Drehung bei der Marmelade zeigte.

Bei der Vergärung des Kapillärsyrupes waren die Verhältnisse ähnlich (vergl. Tabelle I S. 708). Würzehefe hinterließ ein Dextrin mit dem spezifischen Drehungsvermögen $+178$ bis $+186^0$, die von der Wiener Hefe verbleibenden Dextrine dagegen zeigten die spezifische Drehung $+167$ bis $+170^0$.

Es waren daher von dem gleichen Kapillärsyrup bei der Vergärung mit Wiener Hefe 14,99 % Dextrin unvergoren geblieben, während die nach dem neueren Verfahren gewonnene Hefe 30,7 %, also mehr als das Doppelte unvergoren gelassen hatte.

Das direkte Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, als Glykose auf 100 g Dextrin berechnet, ergab bei No. 11 19,83 %, während bei No. 19 sich 20,3 % Glykose berechneten. Es war somit das Reduktionsvermögen der zur Hälfte noch vergorenen Dextrine das gleiche, wie das der in doppelter Menge übriggebliebenen Dextrine. Leider stehen in diesen beiden Fällen die spezifischen Drehungen der beiden restierenden Dextrine sich ziemlich nahe.

Da diese Zahlen erst später berechnet wurden, war es versäumt worden, das direkte Reduktionsvermögen der am weitesten sich durch ihr spezifisches Drehungsvermögen unterscheidenden Dextrine zu bestimmen. Würde das spezifische Drehungsvermögen sowie das direkte Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung bei den unvergorenen gebliebenen Dextrinen von der niedrig vergärenden und der höchst vergärenden Hefe das gleiche sein, so könnte man den Schluß ziehen, daß die Dextrine des Stärkesyrups die gleiche Zusammensetzung, sowie die gleichen Eigenschaften hätten. Da jedoch gerade die spezifischen Drehungsvermögen soweit voneinander abweichen, da die unvergorenen gebliebenen Dextrine von der höchst vergärenden Hefe fast durchweg die niedrigste spezifische Drehung zeigten —, obwohl man eigentlich das Gegenteil erwarten sollte, — dürfte durch diese Versuche erwiesen sein, daß die Dextrine ursprünglich im Syrup wohl die gleichen waren, daß sie aber durch verschiedene Hefen nicht nur verschieden weit vergoren wurden, sondern auch der unvergorene Rest verschieden stark durch die verschiedenen Hefenenzyme hydrolysiert wurde.

Ich werde bei den weiteren Versuchen auf diese Frage wieder zurückkommen.

Vergleichende Versuche mit Preßhefe und Bierhefe.

Zuerst dürfte die Frage zu beantworten sein, wo beginnen bei den Kapillärsyrupen, die durch Säurewirkung auf Stärke erzeugt sind, die Dextrine und wo hören die eigentlichen Zuckerarten auf? Sind in diesen Syrupen nur Glykose und Dextrine vorhanden, oder findet sich in denselben auch das Zwischenglied, die Maltose? E. O. v. Lippmann schreibt in der neuesten Auflage seines bekannten Werkes¹⁾: „Bedeutende Mengen Maltose 14—18 % sind auch im käuflichen Stärkesyrup vorhanden und zwar sowohl in amerikanischen, als auch in deutschen, durch Verzuckerung der Stärke mittels Säure hergestellten (Sieben, Ztschr. f. Rübenz.-Ind. **34**, 837 u. s. w.). Dierssen hält die betreffenden Beobachtungen größtenteils für irrtümlich, und glaubt, es handle sich um Isomaltose, Rolff und Haddock bestätigen

¹⁾ E. O. v. Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten. III. Auflage, Braunschweig 1904, S. 1440.

sie jedoch durch Ausfällung der Maltose in Gestalt der Bleiverbindung, sowie durch Darstellung und mikroskopische Prüfung des Phenylsazons.“

Nach den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln“ (Heft II, Seite 96) scheint es jedoch wieder fraglich, ob Maltose neben Dextrin und Glykose im Stärkesyrup enthalten ist. Die „Vereinbarungen“ geben an: „Ob neben Dextrose sich noch andere Zuckerarten im Stärkesyrup finden, ist zurzeit noch unbestimmt.“ Für die analytische Frage zur Festsetzung eines Gehaltes an Stärkesyrup in Nahrungsmitteln ist es nun aber von größter Wichtigkeit, daß hierin Klarheit geschaffen wird, da die Auswahl der Hefen bei der Vergärung davon abhängen muß.

Aus den Versuchen der Tabelle I (S. 708) läßt sich hierüber gar kein Schluß ziehen, da sämtliche Vergärungen mit Hefenarten ausgeführt wurden, welche Maltose ebenso leicht vergären als Glykose. Auch die Ergebnisse der nachfolgenden Tabelle II, welche durch Vergärung eines dextrinreicheren Kapillärsyrups mit Preßhefe und Bierhefe erhalten wurden, geben hierüber direkt keinen Aufschluß, da auch letztere Maltose leicht vergärt, jedoch Dextrine gar nicht oder nur wenig angreift. Es ist hier der Gehalt an Dextrinen durch das Reduktionsvermögen nach Invertierung mit Salzsäure (2 $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen) direkt fast in gleicher Höhe gefunden worden als durch Vergärung mit Bierhefe, 39,1% und 37,5%, während nach der Vergärung mit Preßhefe nur mehr 33,5% Dextrine vorhanden waren. Doch zeigen die restierenden Dextrine fast das gleiche spezifische Drehungsvermögen +188° und +185°.

Tabelle II.

Wasserheller Kapillärsyrup.

a) Analyse des natürlichen Syrups.

Spez. Gewicht der Lösung	Trockensub- stanz, berechnet aus dem spez. Gewicht	Reduktion nach Allihn		Polarisation	
		vor und nach der Inversion		im 200 mm-Rohr bei 17°	
		Glykose	Dextrin	Lösung 1:10	Syrup
1,0320	82,7 %	37,32 %	39,13 %	+21,9°	+219°

b) Analyse des vergorenen Syrups.

		Polarisation im 200 mm-Rohr bei 17° auf den Syrup berechnet	Dextrin im vergorenen Syrup	1 g Dextrin in 100 ccm Lösung dreht im 200 mm-Rohr	Spezifische Drehung des Dextrins
Vergoren mit	Preßhefe	+126,5°	33,5 %	+3,76°	+188°
	Bierhefe	+139,0°	37,5 „	+3,71°	+185°

Ich werde auf diese Tabelle später noch einmal zurückkommen, da auch sie wichtige Ergebnisse in dieser Richtung liefert. Weit instruktiver sind die Versuche der nachfolgenden Tabelle III (S. 712), bei welcher Preßhefe, Bierhefe und zweierlei Beerenweinhefen Verwendung fanden.

Die folgenden Vergärungen wurden leider mit einem Syrup vorgenommen, der, wie die spätere Analyse ergab, aus einer Mischung von Rohrzuckersyrup mit Kapillärsyrup bestand. Der Syrup enthielt 23,60% direkt reduzierenden, als Glykose berechneten Zucker, 23,29% Saccharose und nach der Vergärung mit Bierhefe 19% Dextrin. Die direkte Dextrinbestimmung durch Inversion mit Salzsäure konnte hier nicht in Betracht kommen, da hierbei der größte Teil der Fruktose vernichtet und

Tabelle III.

Mischung von schwarzbraunem rohem Kartoffelsyrup mit Rohrzuckersyrup.

Bestimmungen	Vergoren mit							
	Preßhefe		Heidelbeer- weinhefe		Stachelbeer- weinhefe		Bierhefe	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Polarisation der 30%-igen Lösung nach dem Vergären im 200 mm-Rohr bei 18° C	+18,3°	+18,1°	+31,5°	+31,7°	+27,2°	+27,3°	+20,3°	+20,2°
Dextrin, im Syrup nach der Vergärung durch Inversion und Reduktion Fehling'scher Lösung bestimmt	17,48 %	17,21 %	32,00 %	32,44 %	30,32 %	29,66 %	19,28 %	18,76 %
1 g Dextrin dreht im 200 mm-Rohr . . .	+3,50°	+3,52°	+3,28°	+3,25°	+2,99°	+3,0°	+3,50°	+3,58°
Spezifische Drehung des Dextrins . .	+175°	+176°	+164°	+162°	+149°	+150°	+175°	+179°
Das direkte Reduktionsvermögen der unvergoren gebliebenen Dextrine gegen Fehling'sche Lösung entspricht, auf den natürlichen Syrup berechnet,	<div> <div>Maltose</div> <div>Glykose</div> </div>	—	—	21,47 %	23,46 %	—	—	8,41 %
100 g unvergoren gebliebenen Dextrins reduzieren Fehling'sche Lösung entsprechend Glykose								
	4,82 %	—	—	12,58 %	12,44 %	—	—	4,89 %
27,6 g	—	—	—	38,7 g	45,5 g	—	—	26,0 g
Polarisation nach der Vergärung, auf ursprünglichen Syrup berechnet,	+61,2°	+60,6°	+105,2°	+105,6°	+90,8°	+91,00°	+67,6°	+67,3°

Nach Abzug des mittleren Reduktionsvermögens der Dextrine von der Preßhefe- und Bierhefe-Vergärung von dem Reduktionsvermögen der Dextrine von der Heidelbeerweinhefe- und Stachelbeerweinhefe-Vergärung verbleiben von letzteren Dextrinen, berechnet als Maltose, bei der Heidelbeerweinhefe 13,15 % und bei der Stachelbeerweinhefe 15,14 %.

dadurch das Gesamtergebnis zu niedrig gefunden worden wäre. Es müssen daher zur Charakterisierung der Bestandteile dieses Syrups sämtliche Ergebnisse der zahlreichen Vergärungen kombiniert werden. Zur Feststellung des Dextringehaltes des Syrups können die Vergärungen mit Preßhefe und mit Bierhefe, besonders die letzteren, dienen. Demnach schwankt der Gehalt an Dextrinen aus den Preßhefevergärungen zwischen 17,4 und 17,2 %, aus den Bierhefevergärungen zwischen 18,7 und 19,2 %. Auffallend ist nun der bedeutend höhere Gehalt an Dextrinen, welcher durch Vergärung mit Weinhefen sich ergibt. Bei diesen vier Vergärungen blieben 29,6 bis 32,0 % unvergorenes Dextrin. Es lag hier die Vermutung nahe, daß der Syrup außer Glykose und Dextrin auch Maltose enthalte, eine Vermutung, die später bestätigt wurde.

Das spezifische Drehungsvermögen dieser sämtlichen unvergoren gebliebenen Dextrine bewegte sich auch hier wieder zwischen dem der Maltose und der Dextrine. Daß in keinem Falle ein vollkommen reines Dextrin von normalem Drehungs- und Reduktionsvermögen vorlag, geht daraus hervor, daß die direkte Fähigkeit Fehling'sche Lösung zu reduzieren, berechnet als Glykose auf 100 g Dextrin, zwischen 26,0 für das von der Bierhefevergärung übrig gebliebene Dextrin und 45,5 % Glykose für das von der Beerenweinhefe bleibende Dextrin schwankte. Da nun nach der jetzt allgemeinen Annahme Weinhefen Maltose nicht vergären, oder nur teilweise, konnten sowohl die abnormen Reduktionsvermögen des von der Weinhefe unvergoren gelassenen Dextrins, als auch die abweichende spezifische Drehung nur auf Anwesenheit von Maltose zurückgeführt werden. Bei den von diesen Vergärungen verbleibenden

Dextrinen wurde das direkte Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung festgestellt. Dieses Reduktionsvermögen ergab folgende Werte: Die von der Preßhefe verbleibenden Dextrine reduzierten Kupferlösung im Verhältnisse von 8,24 % Maltose bzw. 4,82 % Glykose und die von der Bierhefe verbleibenden Dextrine reduzierten Kupfer im Verhältnisse von 8,41 % Maltose bzw. 4,89 % Glykose auf den natürlichen Syrup berechnet. Die von den Weinhefen verbleibenden Dextrine reduzierten dagegen entsprechend 21,47 % und 23,46 % Maltose bzw. 12,58 und 12,44 % Glykose.

Legt man der Berechnung das Reduktionsvermögen der Maltose zugrunde und zieht die so berechnete Maltose der Dextrine von der Bier- und Preßhefevergärung von der bei den beiden Weinhefen berechneten ab, so verbleibt für die Weinhefevergärung ein Maltosegehalt von 13—15 %, durchschnittlich 14 %. Ich bemerke dies hier vorläufig, da dieser Gehalt an Maltose mit dem später gefundenen annähernd übereinstimmt.

Versuche mit *Saccharomyces Marxianus*.

Es wurden nun zum sicheren Nachweise, ob Maltose in dem Syrup vorhanden war, zwei Vergärungen dieses Syrups mit Reinkulturen von *Saccharomyces Marxianus* angesetzt. Herr Professor Prior hatte die Güte, mir diese Hefe in liebenswürdiger Weise zur Verfügung zu stellen. Die Gärung wurde in 10 %-iger Syruplösung unter Zusatz von Hefennahrung eingeleitet. Zu dieser Gärung wurden die Lösungen in Pasteur'schen Kolben durch 1-stündiges Erhitzen auf 100° C und Ersetzen des verdunsteten Wassers durch ausgekochtes Wasser vollständig sterilisiert. Nachdem abgekühlt war, wurde die Hefe mittels sterilisierter Pipette zugegeben. Die Gärung wurde bei Zimmertemperatur vollendet und zwar wurde No. I 4 Wochen, No. II 7 Monate lang vergoren.

Die Vergärungszeit war besonders im zweiten Falle eine unfreiwillige, durch meine geringe freie Zeit bedingte. Aber gerade durch diese große Differenz in der Vergärungsdauer waren die Ergebnisse um so interessanter.

Die beiden Kolben-Inhalte zeigten, als sie nach der Vergärung zur Analyse kamen, eine vollständig klare Beschaffenheit. Die Hefe hatte sich am Boden abgesetzt und es war keine Spur von Gasentwicklung sichtbar. Die Oberfläche war völlig rein, ohne irgend welche Spuren einer Kahl- oder Bakterienhaut, woraus hervorging, daß die Sterilisierung eine vollkommene war. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Tabelle IV.

Mischung von rohem Kartoffelsyrup mit Rohrzuckersyrup mittels *Saccharomyces Marxianus* (Reinhefe) vergoren.

Bestimmungen	Vom 20. Mai bis 18. Juni vergoren	Vom 20. Mai bis 28. Septbr. vergoren
Polarisation der 10 %-igen Lösung im 200 mm-Rohr nach der Vergärung	+10,75°	+9,75°
Dextrin- (+ Maltose-)Gehalt, nach der Vergärung durch Inversion mit Salzsäure bestimmt {	Lösung 1:10	3,184 g
	Syrup . .	31,84 g

Ein Teil der vergorenen Lösung wurde eingedampft, mit 95 %-igem Alkohol der Zucker aus dem Syrup gelöst und das Dextrin mit Alkohol gefällt; es betrug alsdann:

Bestimmungen				Vom 20. Mai bis 18. Juni vergoren		Vom 20. Mai bis 28. Septbr. vergoren	
				Lösung	Syrup	Lösung	Syrup
Polarisation der 10 ^o /o-igen { Zuckers (löslich)				+1,34 ^o	+13,4 ^o	+1,80 ^o	+18,0 ^o
Lösung im 200 mm-Rohr des { Dextrins (unlöslich)				+8,66 ^o	+86,6 ^o	+7,75 ^o	+77,5 ^o
Reduktionsvermögen der 1 ^o /o-igen Lösung gegen Fehling'sche Lösung nach Allihn des	{	Zuckers { berechnet als Glykose .	0,272 g	27,2 g	0,338 g	33,8 g	
		(löslich) { " " Maltose .	0,432 "	43,2 "	0,572 "	57,2 "	
		Dextrins (unlöslich)		2,596 g	25,96 g	2,230 g	22,30 g
				Auf Zucker bezw. Dextrin be- rechnet			
1 g Zucker in 100 ccm dreht im 200 mm-Rohr bei 18° C	{	Zucker { berechnet als Glykose .	+4,7 ^o	—			
		(löslich) { " " Maltose .	+3,0 ^o	+3,1 ^o			
		Dextrin (unlöslich)	+3,33 ^o	+3,47 ^o			
Spezifische Drehung des	{	Zuckers { berechnet als Glykose .	+235 ^o	—			
		(löslich) { " " Maltose .	+150 ^o	+155 ^o			
		Dextrins (unlöslich)	+166 ^o	+173 ^o			

Nach dieser zeitlich so weit differierenden Vergärung zeigten die beiden Kolbeninhalte keine wesentlichen Unterschiede. War auch bei dem sieben Monate vergorenen Syrup die Drehung in 10 %-iger Lösung noch um einen Grad zurückgegangen, so daß No. 1 eine Drehung von +10,75⁰, dagegen No. 2 von +9,75⁰ zeigte, so war der Dextringehalt doch nur von 3,18 auf 3,04 g in 10 %-iger Lösung verringert.

Es blieben somit, auf ursprünglichen Syrup berechnet, bei dieser doppelten Vergärung mit *Saccharomyces Marxianus* 31,84 und 30,4 % unvergorene Bestandteile, Zahlen, welche mit der früheren Weinhefegärung (30 bis 32 %) auffallend übereinstimmen. Es ist hier also gleich festzulegen, daß die Gärwirkung der Beerenweinhefen mit der des *Sacch. Marxianus* ganz die gleiche war. Es blieb nun festzustellen, welcher Art diese Gärrückstände waren. Wenn auch die Unvergärbarkeit dieser zu 12 bis 13 % vorhandenen Kohlenhydrate durch Weinhefe und *Sacch. Marxianus* und ihre leichte Vergärbarkeit durch Preßhefe und Bierhefe dieselben zur Genüge als Maltose charakterisieren, sollte doch auch durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften dargetan werden, daß sie in der Tat in dieser Hinsicht mit Maltose identisch waren. Liegt aber ein Gemisch von Dextrinen mit Maltose vor, so ist eine quantitative Trennung schwierig; da die Löslichkeit der Maltose in Alkohol selbst nur eine sehr beschränkte ist, und besonders nur in heißem Alkohol nennenswerte Mengen sich lösen. Sollte die Trennung jedoch eine erschöpfende sein, so würden solche Mengen Dextrine wieder mit in Lösung gegangen sein, daß die Ergebnisse unbrauchbar geworden wären.

Ich brachte daher durch einmaliges Erhitzen in Alkohol einen Teil der etwa vorhandenen Maltose in Lösung, filtrierte ab und wusch nur einmal mit kaltem Alkohol

nach. Es war vorauszusehen, daß so die Maltose quantitativ nicht erhalten werden konnte, es mußte dafür aber ein um so reineres Produkt in Lösung gehen. Der in Alkohol gelöste Teil und der unlösliche Teil wurden dann weiter untersucht.

Als in Alkohol löslich wurden, auf ursprünglichen Syrup berechnet, so in No. I 4,3, in No. II 5,7 % Maltose oder in 10 %-iger Syruplösung 0,43 und 0,57 g gefunden.

Diese Lösungen zeigten eine Polarisation im 200 mm Rohr von $+1,34^{\circ}$ und $+1,8^{\circ}$, woraus sich ein spezifisches Drehungsvermögen für die Substanz von $+150^{\circ}$ bis $+155^{\circ}$ berechnete. Es hatte also dieser in Alkohol gelöste Teil in beiden Fällen eine mit dem spezifischen Drehungsvermögen der reinen Maltose (etwa 150°) genügend übereinstimmende Zahl ergeben. Der in Alkohol ungelöste Teil betrug 2,59 und 2,23 g in der 10 %-igen Lösung, also 25,9 und 22,3 % auf Syrup berechnet. Die spezifische Drehung dieses ungelösten Teiles betrug $+166^{\circ}$ bis $+173^{\circ}$, lag also zwischen der der Maltose und des Dextrins.

Daß der in Alkohol gelöste Teil weder Glykose noch Dextrin sein konnte, geht daraus hervor, daß nach dem Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung sich für I nur 0,272 Glykose entsprechend 0,244 g Dextrin berechnen würden. Vergleicht man damit die optische Drehung des in Alkohol gelösten Teiles zu $+1,34^{\circ}$ so würde sich für diese Glykose ein spezifisches Drehungsvermögen von $+236^{\circ}$, für Dextrin aber ein solches von $+274^{\circ}$ berechnen, beides Zahlen, welche unmöglich sind. Die Zahlen für No. II würden ganz ähnliche sein. Aus dem Reduktionsvermögen gegen Kupferlösung und dem Drehungsvermögen der gefundenen Zuckerarten geht somit hervor, daß es sich nur um Maltose handeln kann.

Wenn nun eine quantitative Bestimmung und Trennung von Maltose, Glykose und Dextrin durch diese Marxianus-Vergärung allein auch nicht möglich war, so wurde doch sicher nachgewiesen, daß die von der Vergärung übrig gebliebenen Kohlenhydrate aus einem Gemisch von Maltose und Dextrin bestanden.

Vergleichen wir nun die Vergärungen dieses Syrups in Tabelle IV mit denen in Tabelle III, so ergibt sich folgendes: Aus Tabelle III ersehen wir, daß die Menge der unvergorenen Dextrine von der Preßhefe- und Bierhefevergärung ziemlich übereinstimmte, bei letzterer aber doch um 1,6 % im Mittel weniger betrug als bei ersterer. Da die vorhandenen Zuckerarten mit Bierhefe glatt vergären, Dextrine aber nicht angegriffen werden, dürfte der von den Bierhefevergärungen bleibende Dextringehalt als richtig anzunehmen sein. Der Gehalt an unvergorenen Kohlenhydraten von den Beerweihen und der Marxianushefe ist ebenfalls nicht weit differierend, doch dürfte die Marxianus-Hefe als Reinzuchthefe als ausschlaggebend zu betrachten sein, abgesehen davon, daß bei der kurzen Vergärungsdauer durch die Weinhefe eventuell etwas Fruktose von der Saccharose zurückgeblieben sein könnte, was bei der Heidelbeerweihenhefe sogar wahrscheinlich ist. Sacch. Marxianus dagegen muß unbedingt bei der langen Gärdauer die Saccharose vollständig vergoren haben.

Es bleiben nun von der Bierhefevergärung im Mittel 18,95 % unvergorene Dextrine. Von der Marxianus-Hefe verbleiben im Mittel 31,1 % unvergorene Substanzen, während von den beiden Beerweihen 32,2 und 29,0, im Mittel also ebenfalls 31,05 % unvergorene, auf Dextrine berechnete Kohlenhydrate verbleiben.

Zieht man nun die Dextrine der Bierhefenvergärung von den unvergorenen Kohlenhydraten bei den drei anderen Hefen ab, so bleiben, auf den Syrup berechnet an Maltose

für Marxianus-Hefe . . .	12,71 % Maltose
„ Heidelbeerhefe . . .	13,97 „ „
„ Stachelbeerhefe . . .	11,55 „ „

Das Mittel der von der Beerenweinhefe verbleibenden Maltose würde also 12,76 % betragen.

Es dürfte daraus mit Sicherheit hervorgehen, daß der vorliegende Syrup mindestens etwa 12 bis 13 % Maltose enthielt. Stellen wir nun die gesamten gefundenen Ergebnisse zusammen, so enthielt das vorliegende Gemisch aus Stärkesyrup und Rohrzuckersyrup:

15,38 % Glykose	} Zusammen 71,53 %.
12,71 „ Maltose	
24,29 „ Saccharose	
18,95 „ Dextrin	

In der nachfolgenden Tabelle V, in welcher ich die Zusammenstellung der Ergebnisse anführe, wurde nun auch aus diesem Prozentgehalt die optische Drehung in 10 %-iger Lösung berechnet. Der Syrup hatte in 10 %-iger Lösung eine Drehung von $+15,58^\circ$ gezeigt. Setzt man die Drehung für die gefundenen einzelnen Komponenten ein, so erhält man daraus eine Gesamtdrehung von $+15,86^\circ$. Auch diese Zahl dürfte für die annähernde Richtigkeit der gefundenen Bestandteile sprechen.

Tabelle V.

Mischung von rohem Kartoffelsyrup mit Rohrzuckersyrup.

Spezifisches Gewicht des Syrups in 10%-iger Lösung	1,0291	
Trockensubstanzgehalt des Syrups	75,2 %	
Polarisation der 10%-igen Syrup- { direkt	+15,58°	
Lösung im 200 mm-Rohr bei 18° C { invertiert.	+11,13°	
Glykose, direkt mit Fehling'scher Lösung bestimmt	23,60 % { 15,3 % Glykose ¹⁾	
Saccharose, nach der Inversion bestimmt	24,49 % { 12,7 „ Maltose ¹⁾	
Dextrin nach der Vergärung mit {	Preßhefe	17,2—17,4 %
	Bierhefe	18,7—19,2 % (Mittel 18,95 %)
	Marxianushefe I	31,8 %
	Marxianushefe II	30,4 % } (Mittel 31,1 %)
	Heidelbeerweinhefe	32,0—32,4 % (Mittel 32,2 %)
Rest des Bierhefe-Dextrins, berechnet als { Sacch. Maxianus	12,71 %	
Maltose, nach Abzug des Bierhefe- { Heidelbeerweinhefe	13,97 %	
	Dextrins vom Dextrin mit { Stachelbeerweinhefe	11,55 % } (Mittel 12,76 %)
Es berechnen sich { 2,44 g Saccharose ($[\alpha]_D = +67^\circ$)	+3,27°	
für die 10 %-ige { 1,27 „ Maltose ($[\alpha]_D = +150^\circ$)	+3,81°	
Lösung die Polari- { 1,89 „ Dextrin (Bierhefe, $[\alpha]_D = +190^\circ$)	+7,18°	
sationen für { 1,53 „ Glykose ($[\alpha]_D = +52,5^\circ$)	+1,60°	
Zusammen: +15,86°		

¹⁾ Für 0,236 Glykose in 1 g Syrup = 0,440 g Kupfer

„ 0,127 Maltose „ 1 „ „ = 0,145 „ „

Bleibt 0,153 Glykose in 1 g Syrup = 0,295 g Kupfer

Es ist dabei in Betracht zu ziehen, daß für das direkte Reduktionsvermögen der Dextrine noch ein Abzug von der direkt im Syrup erfolgten Reduktion Fehling'scher Lösung, welche als Glykose berechnet wurde, stattzufinden hat. Wie hoch dieses Reduktionsvermögen der Dextrine anzuschlagen ist, läßt sich schwer mit Sicherheit sagen, da, wie wir später sehen werden, die von der Vergärung übrig bleibenden Dextrine ein sehr schwankendes direktes Reduktionsvermögen zeigen. Will man das direkte Reduktionsvermögen einsetzen, wie ich es später (Tabelle VI) für Dextrine des Stärkesyrups gefunden habe, welche durch Fällen mit Alkohol gewonnen wurden, so beträgt dasselbe 11,7⁰/₀, als Glykose berechnet. Es müßten dann von der Glykose 2,2⁰/₀ abgezogen werden oder 0,22 in 10⁰/₀-iger Lösung und ebenso von der Drehung ungefähr + 0,23°. Es blieb dann, aus den einzelnen Bestandteilen berechnet, eine Drehung von + 15,64°.

Zur Erklärung für die Anmerkung zu Tabelle V möchte ich nur noch folgende Erläuterung geben: Der direkte Kupferreduktionswert für 0,236 g Glykose in 1 g Syrup wurde zu 0,440 g gefunden. Nachdem aus der weiteren Analyse berechnet wurde, daß an dieser Kupferreduktion sich 0,127 g Maltose beteiligten, welche 0,145 g Kupfer reduzieren würden, verbleibt 0,295 g Kupfer für Glykose entsprechend 0,153 g Glykose.

Es dürfte somit für diesen Syrup mit befriedigender Sicherheit festgestellt sein, daß er neben Dextrin, Glykose und Saccharose eine qualitativ und quantitativ festgelegte Menge Maltose von 12—13⁰/₀ enthält. Das Ergebnis dürfte aber auch beweisen, daß man in der Tat durch richtige Kombination von Vergärungen mittels verschiedener Hefen, und gleichzeitiger gewichtsanalytischer und polarimetrischer Bestimmung der einzelnen Zuckerarten, komplizierte Mischungen von Kohlenhydraten zu trennen vermag, wenn auch die Genauigkeit dieser Analysen mit derjenigen anorganischer Körper selbstredend nicht vergleichbar ist.

Versuche mit reinem Kapillärsyup des Handels.

Da nun zu diesen ausgedehnten Versuchen ein Mischsyup verwendet worden war, was, wie gesagt, nicht in meiner Absicht lag, so mußte mein Streben dahin gehen, auch für den reinen weißen Kapillärsyup des Handels den Nachweis zu liefern, daß derselbe neben Glykose und Dextrin ebenfalls Maltose enthält.

Zu diesem Zwecke suchte ich vor allem eine genauere Kenntnis des in diesem Syrup enthaltenen Dextrines zu erlangen.

Ich löste eine Menge dieses Syrups durch Zusatz von Wasser so weit, daß eine flüssige Masse erhalten wurde. Zu dieser Lösung gab ich tropfenweise unter Umschütteln 95⁰/₀-igen Alkohol. Die so erhaltene Fällung wurde nach dem Abgießen des Alkohols mit 95⁰/₀-igem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und wieder wie oben gefällt. Diese Fällung und Lösung wiederholte ich neunmal. Die letzte Fällung wurde in wenig Wasser gelöst, filtriert und dann tropfenweise unter Umschütteln in absoluten Alkohol geträufelt. Nachdem die weiße flockige Fällung fünf Tage im Alkohol suspendiert gestanden, wurde sie mittels zweier Gooch'schen Tiegel abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen, dann mit dem Spatel in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade zu einem weißen Pulver zerrieben. Der Alkohol und Äthergehalt wurde dadurch beseitigt. Das Pulver wurde im Trockenschranke bei 95° C getrocknet und davon zu dem nachstehenden Verfahren abgewogen (Tabelle VI). Es wurden 2,5 g dieses Dextrinpulvers zu 250 ccm gelöst, so daß eine 1⁰/₀-ige

Lösung vorlag. Diese Lösung drehte im 200 mm-Rohr bei $18^{\circ} = +3,45^{\circ}$ und reduzierte direkt Fehling'sche Kupferlösung im Verhältnisse von 11,7 g Glykose auf 100 g Dextrin. Die Hydrolysisierung mit Salzsäure wurde in drei getrennten Partien vorgenommen und zwar wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden, 2 Stunden und $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Es wurde hierbei gefunden nach $1\frac{1}{2}$ Stunden 0,9016 g Dextrin, nach zwei Stunden 0,9050 g Dextrin und nach $2\frac{1}{2}$ Stunden 0,8450 g Dextrin.

Tabelle VI.

Versuche mit Dextrin, hergestellt aus weißem Kapillärsyrup durch Ausfällen mit Alkohol.

Bestimmungen	I	II	III
Die Kupfer-Reduktion von 1 g abgewogenem Dextrin entspricht nach der Inversion mit Salzsäure reinem Dextrin	0,9056 g	—	—
Polarisation im { der 0,9056 o/o-igen Lösung . . .	3,45 ^o	—	—
200 mm-Rohr bei 18° C { einer 1 o/o-igen Lösung	3,81 ^o	—	—
Spezifische Drehung des Dextrins $[\alpha]_D$	190,5	—	—
Die direkte Kupfer-Reduktion von 100 g Dextrin entspricht Glykose	11,7 g	—	—
Die 0,9056 o/o-ige Lösung + 5 o/o Rohrzucker, mit Preßhefe $2\frac{1}{2}$ Tage bei 30° vergoren, zeigt folgendes Verhalten:			
Polarisation im 200 mm-Rohr bei 18° C	+1,35 ^o	+1,50 ^o	+0,08 ^o
Dextrin-Gehalt	0,436 g	—	—
Die direkte Kupfer-Reduktion von 100 g Dextrin entspricht Glykose	0	3,7 o/o	0
Spezifische Drehung des Dextrins $[\alpha]_D$	+154,5 ^o	—	—
Von den ursprünglich vorhandenen { g	0,4656 g	—	—
0,9056 g Dextrin wurden vergoren { o/o	51,4 o/o	—	—

Barfoed'sche Lösung wurde durch das Dextrin beim Kochen nicht reduziert.

Es ergab sich somit, daß nach zweistündigem Kochen die höchste Menge Glykose gefunden wurde, während nach einer weiteren halben Stunde eine sehr starke Vernichtung von Glykose beobachtet wurde, was sich auch an der dunklen Färbung dieser Lösung zeigte.

Lege ich nun diesen Wert von 0,9056 g Dextrin zugrunde, so berechnet sich aus der für ein abgewogenes Gramm Substanz gefundenen Polarisation ein spezifisches Drehungsvermögen von $+190,5^{\circ}$ und unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes von $+189,8^{\circ}$.

Dieses Dextrin zeigte somit das für reines Dextrin normale spezifische Drehungsvermögen, reduzierte aber trotzdem noch Kupferlösung im Verhältnis von 11,7 Glykose zu 100 Dextrin.

Zur Prüfung der Frage, wie sich ein solches durch Fällung dargestelltes reines Dextrin bei der Vergärung mit Preßhefe verhält, wurden je 100 ccm der 1⁰/o-igen Dextrinlösung mit je 5 g Saccharose versetzt und durch Einbringen von je 5 g stärkefreier Preßhefe 2¹/₂ Tage lang im Brutschranke bei 30° C vergoren. Gleichzeitig wurden 100 ccm einer 10⁰/o-igen Saccharoselösung für sich zum Vergleiche vergoren. Nach 2¹/₂ Tagen zeigt die 10⁰/o-ige Saccharoselösung eine Drehung von $-0,09^0$ im 200 mm-Rohr und reduzierte Fehling'sche Lösung keine Spur mehr.

Die 1⁰/o-ige Dextrinlösung zeigte im 200 mm-Rohr eine Drehung von $+1,35^0$ bei No. I und $+1,5^0$ bei No. II.

Fehling'sche Lösung reduzierte No. I direkt gar nicht, No. II dagegen im Verhältnis von 3,7⁰/o Glykose auf 100 Teile Dextrin. Von No. I wurde dann die Hälfte mit Salzsäure 2 Stunden invertiert. Es wurde mit dieser invertierten Lösung eine Reduktion von Fehling'scher Lösung entsprechend 0,436 g Dextrin im 100 ccm erzielt. Es waren somit von den ursprünglich vorhandenen 0,9056 g Dextrin 51,6⁰/o vergoren. Die spezifische Drehung des Dextrins von der vergorenen Lösung betrug $+154,5^0$ also 36° weniger als die des ursprünglich verwendeten Dextrins.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß der Kapillärsyrup ein ganz normales Dextrin ursprünglich enthielt, daß dieses Dextrin aber durch die Einwirkung der Hefe bei Gegenwart eines Zuckers über die Hälfte mit vergoren wurde. Das von der Vergärung übrig bleibende Dextrin hatte eine völlig veränderte Beschaffenheit gegenüber dem ursprünglich vorhandenen Dextrin. Das direkte Reduktionsvermögen, entsprechend 11,7 g Glykose auf 100 g Dextrin, war in No. I ganz verschwunden, in No. II auf 3,7⁰/o, also den dritten Teil herabgesunken. Die spezifische Drehung war von $+190,5^0$ auf $+154,6^0$ zurückgegangen.

Es ist daraus ersichtlich, daß die Dextrine der Syrupe durch die Einwirkung der Hefe bei der Vergärung nicht nur z. T. mitvergären, sondern auch in ihren ursprünglichen Eigenschaften sich von den nach der Vergärung zurückbleibenden Dextrinen wesentlich unterscheiden, sodaß aus den Dextrinen der Gärrückstände keinerlei Schlüsse auf die Eigenschaften der im Syrup ursprünglich vorhandenen Dextrine gezogen werden können.

Es ist demnach der Schluß, welchen Sieben in seiner Arbeit zieht, nicht ganz einwandfrei. Sieben hatte gefunden, daß die sogen. Dextrine der Gärrückstände direkt Fehling'sche Lösung reduzieren im Verhältnis von 20 Teilen Glykose:100 Teilen Dextrin. Auch ich habe in Tabelle I No. 11 und No. 19 ein ähnliches direktes Reduktionsvermögen der von der Gärung bleibenden Dextrine gefunden, nämlich entsprechend 19,83 und 20,3 Teilen Glykose auf 100 Teile Dextrin. In Tabelle III habe ich jedoch für die Gärrückstände bei Preßhefe- und Bierhefevergärung ein direktes Reduktionsvermögen von 27,6 und 26,0⁰/o gefunden. Das mit Alkohol aus Kapillärsyrup gefällte Dextrin in Tabelle VI zeigte nun aber nur ein direktes Reduktionsvermögen von 11,7⁰/o. Nach der Vergärung mit Zuckermischung ging letzteres Vermögen auf 3,7⁰/o und 0 zurück. Daraus ist ersichtlich, daß ein Abzug von der ursprünglich gefundenen Glykose auf Kosten des Reduktionsvermögens, welches die Dextrine des Gärrückstandes zeigen, zu Irrtümern führen muß. Es kann vielmehr nur das Reduktionsver-

mögen des direkt aus dem Syrup mittels Alkoholfällung isolierten Dextrins jedesmal in Abzug gebracht werden. Daß auch dieses nicht absolut genaue Ergebnisse liefern wird, werde ich weiter unten auseinandersetzen.

Vergleicht man nämlich diese Ergebnisse der Vergärung einer Lösung von Dextrin und Zucker in quantitativ bekanntem Verhältnisse, mit der Preßhefevergärung in Tabelle II, zu welcher derselbe Syrup mit dem gleichen Dextrin verwendet wurde, so ergibt sich der Schluß, daß die vorhandenen Dextrine in zuckerhaltigen Lösungen sich in verschiedener Konzentration und verschiedenem Mengenverhältnisse zu dem vorhandenen Zucker mit Preßhefe verschieden stark vergären lassen.

In Tabelle II war das Dextrin nach der annähernden Analyse zu 3,9 % in 10 %-iger Syruplösung im Verein mit 3,7 % Glykose vorhanden. Hier wurden von 39 % Dextrin nur etwa 6 %, also von 100 Teile Dextrin 15,3 Teile vergoren, während in der Lösung mit 0,9056 g Dextrin auf 5 g Saccharose 51 % Dextrin mitvergoren wurden. Aber auch das direkte Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung scheint sich durch die Einwirkung der Hefe ganz willkürlich zu verändern. Konnte ich doch in Tabelle I No. 11 und No. 19 bei demselben weißen Kapillärsyrup ein direktes Reduktionsvermögen von 20 % Glykose zu 100 Tln. Dextrin konstatieren, sodaß sich jetzt eine Reihe von Dextrinen aufstellen läßt, welche von der Reduktion gegen Fehling'sche Lösung von 0 auf 3, 11, 19, 20, 26 und 27 % Glykose auf 100 g Dextrin ansteigt.

Es dürfte diese Beobachtung dafür sprechen, daß je mehr Moleküle Dextrin der Hefenwirkung ausgesetzt sind, desto mehr Aldehydgruppen gebildet werden. Es ließe sich der Vorgang aber auch in folgender Weise erklären: Die Hefe ist nur imstande, während sie eigentlichen Zucker vergärt und dabei eine gesteigerte Lebensfähigkeit entwickelt, gleichzeitig eine Anzahl Moleküle sogenannter Dextrine mitzuvergären. Sobald die Zuckergärung beendet ist, ist auch für die Hefe die Möglichkeit Dextrine zu vergären abgeschlossen. Ist daher viel Zucker neben wenig Dextrin vorhanden, so wird viel Dextrin mitvergoren (51 %), im umgekehrten Falle aber nur wenig (15 %). Die Wirkung der Hefenenzyme auf die Dextrine setzt sich aber noch nach der Vergärung des Zuckers fort und wird hierbei um so mehr Dextrin hydrolysiert, je konzentrierter die Lösung war. Daher wurde in den ersteren Fällen bei konzentrierter Lösung ein höheres Reduktionsvermögen der zurückgebliebenen Dextrine beobachtet. Mit der langsamen Hydrolysierung geht natürlich auch dann ein langsames Weitervergären der Dextrine Hand in Hand.

Es ist nun allerdings nicht gesagt, daß die sämtlichen Dextrine des Kapillärsyrups die gleichen Eigenschaften zeigen müssen, da immer in Betracht zu ziehen ist, daß bei der oft wiederholten Alkoholfällung nur die schwer löslichsten Dextrine gewonnen wurden und es nicht ausgeschlossen erscheint, daß noch eine Reihe anderer, leichter in Alkohol löslicher Dextrine von anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften neben diesen Dextrinen von höchstem spezifischem Drehungsvermögen vorhanden sind.

Wenn man nun die Ergebnisse aus Tabelle II und Tabelle VI zusammenstellt, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Der durch direkte Reduktion Fehling'scher Lösung bei 1 %-iger Syruplösung erhaltene Glykosewert muß zu hoch sein, wie schon Sieben in seiner Arbeit nachwies. Es muß hiervon vielmehr der für das direkte Reduktionsvermögen der Dextrine gefundene Wert in Abzug gebracht werden. Sieben hat nun für diesen Reduktions-

wert die Zahlen eingesetzt, welche er für die Dextrine des Gärrückstandes gefunden hatte, nämlich 20 g Glykose zu 100 g Dextrin. In Tabelle I fand ich die gleichen Zahlen wie Sieben für den Gärrückstand.

Für die ursprünglichen Dextrine durch Alkoholfällung fand ich aber eine weit niedrigere Zahl, nämlich nur 11,7%. Außerdem habe ich nachgewiesen, daß für die von der Gärung übrig bleibenden Dextrine das Reduktionsvermögen ein sehr schwankendes ist.

Sieben hat außerdem angegeben, daß das Reduktionsvermögen der Gärrückstände je nach dem Kupferüberschuß; ein sehr schwankendes ist, und daß die Fehling'sche Lösung um so schwächer reduziert wird, je größer der Kupferüberschuß ist, weshalb er für diese Bestimmung die titrimetrische Methode vorzog.

Ich habe nun bei allen meinen Versuchen mit dem gleichen Kupferüberschuß in der annähernd gleichen Verdünnung gearbeitet, allerdings nach Alihn, habe aber in Tabelle I in zwei Fällen die gleichen Reduktionswerte für den Gärrückstand wie Sieben gefunden, nämlich rund 20% Glykose; bei den weiteren Gärversuchen aber, bei welchen quantitativ bekannte Mengen Dextrin verwendet wurden, habe ich die wechselndsten Ergebnisse erhalten und daraus den Schluß gezogen, daß das Reduktionsvermögen der rückständigen Dextrine nicht von der angewandten Kupfermenge abhängt, sondern von den verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der Dextrine und Zuckerarten bei den der Gärung unterworfenen Lösungen und von der zur Gärung verwendeten Hefenart.

Ich halte es deshalb für ganz untunlich, das Reduktionsvermögen der von der Gärung verbliebenen Dextrine von dem ursprünglichen Reduktionsvermögen der Syruplösung in Abzug zu bringen, es muß vielmehr das Reduktionsvermögen der aus dem Syrup direkt abgeschiedenen Dextrine von diesem ursprünglichen Reduktionsvermögen in Abzug gebracht werden.

Betrachten wir nun die Ergebnisse in Tabelle II und VI und kombinieren dieselben, so ergibt sich folgende

Zusammensetzung des Kapillärsyrups.

Aus dem Kupferreduktionswert des mit Salzsäure hydrolysierten Syrups in Tabelle II berechnen sich 80,8% Glykose entsprechend 158,2 g Kupfer auf ursprünglichen Syrup berechnet. Der nicht hydrolysierte Syrup reduziert direkt entsprechend 37,32% Glykose. Von dieser Glykose ist die Menge Glykose in Abzug zu bringen, welcher das Reduktionsvermögen des nach der Bierhefenvergärung gefundenen Dextrins zu 37,5% entspricht. Nach Tabelle VI wurde für das isolierte Dextrin dieses Syrups ein Reduktionswert entsprechend 11,7 g Glykose für 100 g Dextrin gefunden. Es sind somit von den obigen 37,32 g Glykose 4,42 g in Abzug zu bringen, sodaß sich 32,9 g Glykose entsprechend 64,2 g Kupfer berechnen. Zieht man diese 64,2 g Kupfer von den ursprünglichen 158,2 g ab, so bleiben 94,0 g Kupfer. Die von der Bierhefenvergärung übrig gebliebenen 37,5% Dextrine entsprechen einer Glykosemenge von 41,6% = 81,6 g Kupfer. Zieht man diese von obigem Kupferreste von 94,0 g ab, so bleiben 12,4 g Kupfer übrig. Dieser Überschuß kann nur auf Rechnung einer vorhandenen, durch Hydrolyse an Kupferreduktionswert zunehmenden Menge Maltose zu setzen sein.

Der direkte Kupferreduktionswert der Maltose verhält sich zu dem der Maltose nach der Hydrolysierung wie 1 : 1,78. Die Steigerung des Reduktionsvermögens beträgt

sonit 0,78 g Kupfer für 1 g Kupfer vor der Hydrolyse. Aus der Gleichung $1 : 0,78 = x : 12,4$ berechnet sich für die Reduktionsvermehrung von 12,4 g nach der Hydrolysierung eine ursprüngliche Kupferreduktion von 15,89 g, welche auf Rechnung einer ursprünglichen Menge Maltose von 13,9 g zu setzen wäre.

Durch die ursprünglich gefundene Menge Glykose zu 32,9 g würden 64,2 g Kupfer reduziert werden, für die auf 13,9 g berechnete Menge Maltose würden aber 15,89 g Kupfer von diesen 64,2 g in Abzug zu bringen sein; es bleiben somit 48,31 g Kupfer für Glykose entsprechend einem Gehalte von 25,05% Glykose. Es sind somit für die direkt durch den Syrup reduzierten 64,2 g Kupfer 25,0 g Glykose und 13,9 g Maltose in Anrechnung zu bringen.

Der Kapillärsyrup enthält demnach:

Kohlenhydrate	mit einem Drehungsvermögen von
25,05 g Glykose . . .	+26,05° (spez. Drehung +52°)
13,90 „ Maltose . . .	+41,77° („ „ +150°)
37,50 „ Dextrin . . .	+144,70° („ „ +193°)
Zusammen 76,45 g	+212,52°

Für den ursprünglichen Syrup wurde eine Drehung in 10%-iger Lösung zu +219° berechnet.

Nimmt man den Glykosegehalt zu 37,32% und den Dextringehalt zu 39,13% an, wie sie direkt aus der Kupferreduktion berechnet wurden, so würde sich aus dem spezifischen Drehungsvermögen von +52° für Glykose und +193° für Dextrin eine Gesamtdrehung von +187° ergeben, also 32° weniger als direkt gefunden wurde. Da jedoch von dem ursprünglich gefundenen Glykosegehalt für das gefundene direkte Reduktionsvermögen der vorhandenen Dextrine 4,3% abzuziehen sind, so mußte diese Menge +0,9 = 3,87% dem Dextrine zugerechnet werden nach der Salzsäure-Inversion. Man würde demnach nicht 39,13, sondern 42,97% Dextrin finden. Aber auch bei dieser Berechnung würde sich nur eine Polarisation von +199,9° ergeben gegenüber der ursprünglich gefundenen von +219°. Dieser Umstand, daß die ursprüngliche Drehung des Syrups um rund 19° höher liegt als die aus den berechneten Bestandteilen gefundene, kann ebenfalls nur durch das Vorhandensein von Maltose erklärt werden.

Setzen wir dagegen die aus der Differenz der Kupferreduktion vor und nach der Hydrolysierung nach Abzug des Glykose- und Dextrinkupfers berechnete Menge Maltose ein, so erhalten wir nach der vorstehenden Zusammenstellung eine Polarisation von +212,5° also nur um +6,5° weniger als direkt beobachtet wurde. Diese Differenz ist ohne Belang, wenn man in Betracht zieht, daß die Berechnungs-Methoden teilweise doch nur hypothetische sind. Die Summe stimmt aber mit der direkt gefundenen soweit überein, daß, nachdem alle Ergebnisse deutlich gegen ein alleiniges Vorhandensein von Dextrin und Glykose sprechen, mit Sicherheit nachgewiesen sein dürfte, daß der Syrup mindestens 13% Maltose enthält.

Aus der Polarisation allein würde sich allerdings ein noch etwas höherer Gehalt an Maltose, etwa 16—17% berechnen.

Wir haben somit aus der Kupferreduktion und den sonstigen gefundenen Werten für den Kapillärsyrup folgende annähernde Zusammensetzung anzunehmen:

25,1 % Glykose	} Im ganzen 76,5 %.
13,9 „ Maltose	
37,5 „ Dextrin	

Auch aus der Analyse des in Tabelle I untersuchten weißen Kapillärsyrups läßt sich der Schluß ziehen, daß hier außer Dextrin und Glykose noch ein weiteres Kohlenhydrat anwesend sein muß. Wenn hier das direkte Reduktionsvermögen des von der Vergärung restierenden Dextrins von der ursprünglich aus dem Kupfer berechneten Glykosemenge in Abzug gebracht wird, berechnen sich aus der Kupferreduktion 36,7% Glykose und 40,2% Dextrin. Diese Kohlenhydrate würden zusammen eine Drehung von 193,4° zeigen, während der Syrup in der Tat weit stärker, nämlich +202,5° drehte.

Da aber für das durch Fällung mit Alkohol isolierte Dextrin aus dem unvergorenen Syrup (Tab. VI) ein direktes Reduktionsvermögen von nur 11,7% gefunden wurde, würden sich 39,7% Glykose (= +41,2° Drehung) und 37,5% Dextrin berechnen. Es muß nämlich die für das Reduktionsvermögen des Dextrins von der Glykose abgezogene Menge von 3,9% Glykose auf Dextrin umgerechnet und zu dem 34,09 ursprünglich berechneten Dextrin addiert werden, sodaß sich 37,59% Dextrin ergeben, welchen eine Drehung von +145,0° entspricht.

Aus dieser gefundenen Glykose- und Dextrinmenge berechnet sich eine Gesamtdrehung von +186,2°.

Also auch nach dieser Berechnung dreht der ursprüngliche Syrup weit stärker als den gefundenen Kohlenhydraten zukäme, nämlich um 16,3°. Setzt man aber das aus der Gärung gefundene Dextrin ein, so würde sich ein weit höherer Rest ergeben. Leider wurde der vorliegende Syrup nicht mit Bierhefe vergoren und kann der durch Gärung gefundene Dextringehalt deshalb nicht als einwandfrei gelten. Jedoch für alle Fälle ist die gefundene Drehung für die auf Glykose und Dextrin berechnete Menge Kohlenhydrate viel zu hoch, wenn nicht ein weiteres Kohlenhydrat vom Charakter der Maltose als vorhanden angenommen wird.

Die Frage, ob die durch Säurewirkung hergestellten Stärkesyrup neben Glykose und Dextrin auch Maltose enthalten, ist, wie zu Anfang erwähnt, lange eine strittige gewesen. Sieben gibt über die Entwicklung dieser Frage in seiner schon mehrfach erwähnten Arbeit einen kurzen Überblick, den ich hier folgen lassen will:

Die Angabe, daß die Maltose nicht nur das Produkt der Einwirkung von Diastase oder Verdauungsfermenten auf Stärke sei, sondern auch durch Einwirkung von Säuren auf Stärke entstehe, ist schon mehrfach gemacht worden. Dubrunfaut (Ann. de Chim. et de Phys. 1847 [3], 21, 179.), der Entdecker der Maltose, spricht 1847 die Ansicht aus, daß das gärungsfähige Produkt der Einwirkung von Säuren auf Stärke Maltose sei; doch findet sich in seinen Abhandlungen über diesen Gegenstand nirgends eine Angabe, auf welchem Wege Dubrunfaut zu dieser Anschauung gelangt ist. Dubrunfaut interpretiert eine Beobachtung Biot's, welcher einen von Jacquelin mit Oxalsäure unter Druck aus Stärke dargestellten Zucker untersuchte und dessen Drehung $[\alpha]_D = 100,6$ fand, dahin, daß dieser Zucker nichts anderes als ein Gemenge von gleichen Teilen Glykose mit einfacher Rotation (Dextrose) und einer Glykose mit dreifacher Rotation (Maltose) sei. Diese Interpretation der Tatsache, daß unreiner Stärkezucker, wie jeder Stärkezucker des Handels noch jetzt, wegen der Anwesenheit stark drehender, dextrinartiger Körper bedeutend stärker rechts dreht, als reiner Traubenzucker, scheint die einzige Unterlage für die genannte Anschauung Dubrunfaut's gewesen zu sein; es wird ihr also eine maßgebende Bedeutung wohl nicht beigemessen werden können. Später sagen F. Musculus und D. Gruber: Außer durch Diastase entsteht auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus Stärke Maltose. „Wir kochten Stärke mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Jodreaktion und konnten nun in der alkoholischen Lösung durch wiederholte Fällung mit Äther neben viel Glykose wenig Maltose nachweisen.“ (Zeitschr. physiol. Chem. 2, 177.)

Ferner sagen Musculus und v. Mering: „Dubrunfaut hat angegeben, daß bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkekleister als Übergangsprodukt Maltose sich bildet, welche dann bei längerem Erhitzen in Traubenzucker übergeht. Diese Angabe hat durch Musculus und Gruber ihre Bestätigung erfahren und steht im Einklang mit einem von uns wiederholten Versuch.“

Diesen Angaben entgegen vertritt neuerdings Salomon (Journ. prakt. Chem. 1883, 28.) auf Grund der von ihm angestellten Versuche die Ansicht, daß bei Verzuckerung von Stärke durch Säuren nur Traubenzucker und Dextrin und keine Maltose entstehe. Aber einestheils lassen die Resultate seiner Versuche, wie Salomon selbst zugibt, auch eine andere Deutung zu, und anderenteils ist die Grundlage, auf welche Salomon seine Anschauung stützt, eine wenig sichere, da derselbe seine Berechnungen auf die Angabe gründet, daß die neben Traubenzucker auftretenden Dextrine Fehling'sche Lösung nicht reduzieren, eine Angabe, deren Unhaltbarkeit durch die hier mitgeteilten Versuche nun wohl hinlänglich dargetan ist.

Soweit Sieben.

v. Lippmann hat nun in seinem bekannten Werke¹⁾ die ausgedehnte Literatur über diese Frage aufgeführt und kommt zu dem Schlusse: „Einerseits ist aber das Vorhandensein von Maltose in Stärkesyrup nicht von allen diesen Forschern völlig einwandfrei bewiesen, andererseits gelang es weder Ost noch Lintner, sowie Dierssen Stärke mittels verdünnter Mineralsäure oder Oxalsäure nur bis zur Stufe der Maltose zu hydrolysieren . . . es sind also weitere Untersuchungen durchaus erforderlich.“

Diese ausführliche Originalliteratur steht mir leider nicht zur Verfügung. Was speziell die Arbeit Sieben's anlangt, so hat dieser den direkten Nachweis der Maltose dadurch zu erbringen gesucht, daß er von der ursprünglichen Kupferreduktion, als Glykose berechnet, das direkte Reduktionsvermögen der von der Gärung bleibenden Dextrine = 20% derselben abzog. Außerdem hat er konstatiert, daß die Dextrine sowie die Maltose eine modifizierte Barfoed'sche Lösung bei längerem Stehen bei gewissen Temperaturen nicht reduzieren, während Glykose dieselbe in einem konstanten Verhältnisse reduziere. Er bestimmte daher mittels dieser Barfoed'schen Lösung den Glykosegehalt. Er verglich nun die direkt durch Inversion mit Salzsäure gefundene Menge Glykose, sowie die aus dem Alkoholgehalt nach der Vergärung berechnete Menge Glykose. Aus diesen Ergebnissen konnte er schließlich in einem Syrup folgende Mengen der verschiedenen Zuckerarten berechnen:

Glykose	21,7 %
Maltose	15,8 „
Dextrin	41,9 „
Wasser	20,1 „
Asche	0,3 „
<hr/>	
Im ganzen 99,8 %	

Sieben war ursprünglich durch die Beobachtung, daß die durch Gärung aus dem Alkoholgehalte bestimmte Zuckermenge weit höher war, als die direkt durch Reduktion gefundene, auf den Gedanken gekommen, daß hier noch eine zweite Zuckerart vorhanden sein müsse, welche durch Hefengärung zwar Alkohol erzeugt, aber Kupfer in weit geringerem Maße reduziert als Glykose. Dieser Zucker konnte nach seinen Anschauungen Maltose sein.

Auch ich habe in früheren Arbeiten²⁾ gefunden, daß durch Vergären von Syrup

¹⁾ E. O. v. Lippmann: Die Chemie der Zuckerarten III. Aufl. Braunschweig 1904, 1462.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1894, 33, 402.

sowohl als auch von Stärkesyrup aus dem Alkoholgehalt sich oft weit größere Mengen von Zucker berechnen als aus dem Reduktionsvermögen für Kupferlösung sich berechnen ließen und habe damals, da ich an Maltose nicht dachte und die Arbeit von Sieben mir nicht im Original zugänglich war, den Satz aufgestellt: Es muß also im Honig noch ein anderer zuckerartiger Körper vorhanden sein, der Fehling'sche Lösung wenig oder gar nicht reduziert, aber vergärbar ist. Dieser Zucker wird zwischen Glykose und Dextrin stehen.

Sieben hat nun die gleiche Beobachtung schon im Jahre 1884 für Stärkesyrup gemacht und festgestellt, daß dieser Zucker Maltose war. Es dürfte somit keinem Zweifel unterliegen, daß auch im Honig größere oder kleinere Mengen Maltose regelmäßig sich vorfinden und daß der Gehalt an sogenanntem Nichtzucker, welcher oft in weiten Grenzen schwankt, sich auf einen hergebrachten Analysenfehler zurückführen läßt, indem die Maltose unberücksichtigt bleibt, bezw. nur der Glykosewert für das von Maltose reduzierte Kupfer eingesetzt wird.

Das Verfahren der Glykosebestimmung mittels Barfoed's Reagens nach Sieben hat sich bisher keinen Eingang in die Analyse verschafft; es dürfte sich daher wohl als nicht praktisch erwiesen haben. Aber auch die Bestimmungsmethoden mehrerer Zuckerarten nebeneinander durch Verwendung verschiedener Lösungen, wie Fehling'scher, Knapp'scher, Sachsse'scher Lösungen, sowie verschiedener Mengen verschieden verdünnter Kupferlösungen nach Kjeldahl liefern keine einwandfreien Ergebnisse, wie Lippmann angibt und auch wir bestätigt gefunden haben.

Die neuesten Arbeiten auf diesem Gebiete von M. Hömig¹⁾ sowie von Rössing²⁾ können nach meiner Ansicht die Frage im entgegengesetzten Sinne nicht entscheiden. Hömig verwendet zur Trennung der Dextrine von den Zuckerarten alkoholische Barythydratlösungen und kommt zu dem Schlusse, daß außer Dextrinen, welche durch diese Barythydratlösung quantitativ gefällt werden, und solchen, welche nicht gefällt werden, sogenannte alkohollösliche Dextrine, sowie Glykose keine weiteren Bestandteile, insbesondere keine Maltose, im Stärkesyrup vorhanden seien.

Hömig geht von der Voraussetzung aus, daß Barythydrat die Reduktionsfähigkeit der Glykose gegen Kupferlösungen nicht vermindert.

Von der gerade entgegengesetzten Voraussetzung geht Rössing aus. Er beweist, daß durch Einwirkung von Barythydrat auf Glykoselösungen eine in gleicher Verdünnung und gleichen Zeiträumen gleichmäßig zunehmende Verminderung der Reduktionsfähigkeit der Glykose bewirkt wird, und baut auf diese regelmäßige Verminderung eine Methode zur einwandfreien Bestimmung der Glykose neben Dextrinen auf.

Auch er kommt zu dem Ergebnisse, daß neben Glykose und Dextrin kein weiteres Kohlenhydrat im Kapillärsyrup vorhanden sei. Solange der Widerspruch in beiden Arbeiten, die trotz der entgegengesetzten Voraussetzungen die gleichen Resultate zeitigten, nicht geklärt ist, können dieselben zu einer Klärung der Frage nicht herangezogen werden.

Ich kann nach meinen Erfahrungen für den Zweck der Erkennung verschiedener Zuckerarten nebeneinander, sowie der annähernd quantitativen Bestimmung derselben den Herren Kollegen nur anraten, durch Kombination von direkter Reduktion und

¹⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 641.

²⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1903, 9, 133 und 1904, 10, 1, 61 und 277.

Reduktion nach Hydrolysierung mittels Salzsäure, von Polarisation und von Vergärung mittels verschiedener Hefenarten Versuche anzustellen, da ich glaube, daß diese Methode entschieden eine Zukunft hat. Es fragt sich nun, nachdem die Anwesenheit von Maltose in den Stärkesyrupen sowie im Honig festgestellt ist, welche Hefensorten sich zur Bestimmung der schwer vergärbaren Dextrine durch Gärung eignen. Preßhefe ist nach meinen Erfahrungen aus dem Grunde zu verwerfen, weil unter Preßhefe zu verschiedenartige Hefenmischungen im Handel sind. Wie wir oben gesehen haben, hängt es ganz von der Herstellungsweise der Hefe ab, ob mehr oder weniger Dextrine mitvergoren werden. Außerdem vergärt jede Preßhefe bis zu einem gewissen Grade die Dextrine.

Weinhefen sind deshalb absolut auszuschließen, weil dieselben Maltose unvergoren lassen und daher ganz unrichtige Werte, unter Umständen fast bis zu doppelter Menge Dextrin, gewonnen werden. Gleichzeitig sind die Weinhefen auch der Fruktose gegenüber zu träge, sodaß auch hierdurch, wenn auch nur geringere Fehler bedingt sein können.

Die einzige Hefe der Praxis, welche wohl in ganz Deutschland in ziemlich einheitlicher Beschaffenheit überall zu haben ist, dürfte die untergärige Bierhefe sein. Die Bierindustrie hat ein Interesse daran, gleichartige Produkte überall zu erzeugen und muß daher danach trachten, die gleichen Hefen in allen Betrieben zu verwenden. Die Bierbrauerei muß aber außerdem eine Hefe haben, welche einerseits Maltose glatt und völlig vergären kann, andererseits aber die Dextrine insgesamt von der früher als Isomaltose bezeichneten Stufe an, unvergoren läßt, da sie nur so vollmundige Biere erhält.

In der Tat hat die untergärige Bierhefe bei allen meinen zahlreichen Versuchen diesen Anforderungen entsprochen. Es kann somit, solange reingezüchtete Hefen in allen Laboratorien nicht jederzeit in der gewünschten Menge zur Verfügung stehen, nur mit untergäriger Bierhefe ein völlig einwandfreies Ergebnis bei Bestimmung der Dextrine erzielt werden.

Will man andererseits Maltose neben Glykose und Dextrin nachweisen, eventuell sie auch quantitativ bestimmen, so kann die Weinhefe eintreten. Preßhefe dagegen muß, wenn auf einigermaßen zuverlässige Ergebnisse Anspruch gemacht werden soll, aus der analytischen Gärung völlig verschwinden, es sei denn, daß man eine Preßhefe von konstanten Eigenschaften zur Verfügung hat, welche erprobtmaßen die Dextrine unberührt läßt. Solche Preßhefen werden sich aber nur äußerst selten finden. So zuverlässig wie Bierhefe wird aber auch diese Preßhefe niemals sein, da jede Störung im Betriebe der Fabrikation leicht ein anderes Produkt vorübergehend erzeugen kann.

Die Beurteilung mehlhaltiger Marzipanwaren.

Von

Hermann Matthes.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie
der Universität Jena.

Unter Marzipan versteht man im allgemeinen ein Erzeugnis, welches aus Mandeln, Rohr- oder Rübenzucker, Wasser oder Rosenwasser und unter Umständen ganz geringen Zusätzen von Gewürzstoffen bereitet ist.