

in den Prozessen, die in Elberfeld durchgeführt worden sind —, daß unter dem Namen Grützenmehl diese Mehle nicht zu beanstanden sind, weil wir kennen: Gerstengrütze, Hafergrütze, Buchweizengrütze.

Der Vorsitzende: Ich glaube also die Besprechungen dahin resümieren zu dürfen: daß, wenn jemand Mehl als Buchweizenmehl verkauft, dieses aus Buchweizen bestehen muß; aber daß, wenn es unter dem Namen Grützenmehl verkauft wird, die Frage anders beurteilt werden muß.

Dr. Lehnkering: Ich wollte nur bemerken, daß diese letztere Definition für den Niederrhein nicht zutrifft. Bei uns wird unter Grützenmehl lediglich reines Buchweizenmehl verstanden.

Der Vorsitzende: Ortsgebräuche können ja Begriffe geschaffen haben, die verschieden sind.

Dr. Haupt: Ich wollte mich Herrn Dr. Lehnkering anschließen. Hafergrütze wird bei uns als Hafergrütze verlangt, und unter Grützenmehl wird Buchweizengrütze verstanden — und es ist auch nur Buchweizengrütze. Eine etwaige Vermischung des Buchweizenmehles mit Weizenmehl geschieht im Haushalt selbst und nicht im Handel.

Es folgt der Vortrag:

Die Bestimmung der Stärke in Futter- und Nahrungsmitteln.

Von

Dr. A. Scholl-Münster i. W.¹⁾.

Auf die Einführung physikalischer Methoden in die Praxis der analytischen Laboratorien ist gerade in den letzten Jahren wieder mehr Gewicht gelegt worden, nachdem sich gezeigt hatte, daß die mehrfachen wenig günstigen Erfahrungen, welche man in früheren Jahren mit derartigen Verfahren gemacht hatte, weniger auf ihre Unzuverlässigkeit als auf eine gewisse Überschätzung ihrer Anwendbarkeit und dadurch veranlaßte unrichtige Anwendung zurückzuführen waren. Zweifellos kommt gerade den physikalischen Methoden an sich ein hohes Maß von Genauigkeit zu und es handelt sich nur darum, sie am richtigen Orte und in der richtigen Weise zu benutzen. Der eine Vorteil, den viele von ihnen, soweit sie für den Nahrungsmittelchemiker in Frage kommen, im allgemeinen bieten, nämlich den der leichten und schnellen Ausführbarkeit, ist also nicht der einzige, und sie werden daher ihren Platz nicht allein unter den sogenannten „Schnellmethoden“ bewahren, sondern auch da, wo es sich um die Erzielung größter Genauigkeit und um die Ermittlung absoluter Werte handelt.

Gerade die Bestimmung der Stärke zeigt uns, wie die chemischen und physikalischen Verfahren in Wettbewerb miteinander treten können. Man kann wohl sagen, daß die Stärkebestimmung von jeher ein Schmerzenskind in der analytischen Praxis gewesen ist, und das wird auch zum Teil verständlich, wenn man bedenkt, daß der Begriff „Stärke“ keineswegs so scharf und sicher umrissen ist, wie etwa der der Glykose. Hierzu kommen aber noch weitere Schwierigkeiten, welche einerseits in der fast unbegrenzten Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit des „stärkehaltigen“ Analysenmaterials und andererseits in dem oft recht erheblichen Widerstande begründet sind, welchen diese verschiedenen Stoffe den Versuchen der Trennung von der unveränderten bzw. unzerstörten Stärke entgegensetzen. Aus diesem Grunde können auch beispiels-

¹⁾ Nach in Gemeinschaft mit Dr. F. Coppenrath ausgeführten Versuchen.

weise alle diejenigen Bestimmungsverfahren, welche auf eine rein mechanische Isolierung der Stärke als solcher, von der ja die Technik in ausgiebigster Weise Gebrauch macht, hinauslaufen, keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

Der bei weitem ausgedehntesten Anwendung haben sich seither die auf chemischer Grundlage beruhenden Stärkebestimmungsverfahren zu erfreuen gehabt und von diesen wohl wieder dasjenige, bei welchem die Substanz im Dampftopf 3—4 Stunden lang bei 3 Atmosphären aufgeschlossen, sodann die Stärke durch Inversion mit Salzsäure verzuckert und endlich die gebildete Glykose gewichtsanalytisch bestimmt wird. Außer diesem Verfahren enthalten die „Vereinbarungen“ bekanntlich noch das recht umständliche von Märcker und Morgen, sowie ein weiteres Verfahren, welches auf der Behandlung des nicht im Dampftopf aufgeschlossenen, sondern nur im Wasserbade verkleisterten Stärkematerials mit Malzauszug oder Diastaselösung beruht. Diese letztere Methode besitzt aber keine allgemeinere Anwendbarkeit, und die „Vereinbarungen“ nennen sie „weniger empfehlenswert als die vorhergehenden“. Natürlich kann sie bei reiner Stärke brauchbare Ergebnisse liefern, nicht aber bei Stoffen, bei welchen, wie bei groben Cerealienmehlen oder Schrotten die Hauptmenge der Stärke in widerstandsfähige Zellwände eingeschlossen ist. Aber auch das an erster Stelle genannte „Dampfdruckverfahren“ ist weit unsicherer, als vielfach angenommen wird; die Ergebnisse können, wie ich gleich hier vorwegnehmen will, um mehrere Prozente hinter den wahren Werten zurückbleiben, weil die vollständige Sprengung der Pflanzenzellmembranen keineswegs immer unter den angegebenen Bedingungen, d. h. einem 3—4 Stunden währenden Druck von 3 Atmosphären, gelingt, zumal dann, wenn das Analysenmaterial irgendwie gröbere Teilchen enthält. Wir haben uns davon überzeugt, daß in zahlreichen Fällen die in genannter Weise aufgeschlossene und sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschene Substanz noch reichliche Mengen ungelöster Stärke einschloß, und daß wir erst dann richtige Werte erhielten, wenn wir diesen Stärkerest für sich bestimmten und zu der Hauptmenge hinzuzählten (vgl. Tabelle I).

Auch W. Sutthoff¹⁾ teilt mehrere Versuche mit, welche das Gesagte bestätigen, er fand z. B. bei reinen Stärkesorten, daß die durch 3- oder 4-stündiges Dämpfen bei 3 bzw. 4 Atmosphären Druck erhaltenen Werte gegen die wasser- und aschenfreie Substanz, welche ja bei reiner Stärke wohl als Vergleich dienen kann, um große Beträge zurückblieben und zwar im niedrigsten Falle um 5,18% bei Kartoffelstärke und im Höchsfalle um 11,73% bei Reisstärke. Zwar hat schon C. J. Lintner²⁾ darauf hingewiesen, daß je nach der Art der Aufschließung verschiedene Werte für die „Stärke“ erhalten werden, indem er annimmt, daß durch Wasser bei einer 100° übersteigenden Temperatur mehr Kohlenhydrate gelöst werden als durch Diastase bei gewöhnlichem Druck und daß demnach von den in den „Vereinbarungen“ angegebenen Methoden No. 1 die höchsten, No. 2 weniger hohe und No. 3 die niedrigsten Resultate geben werde. Dies kann aber nur dann gelten, wenn die Stärke in allen Fällen vollständig aufgeschlossen ist, was jedoch selbst bei reiner Stärke nicht zutrifft, denn W. Sutthoff fand bei 3-stündigem Dämpfen bei 3 Atmosphären und nachfolgender Diastase-Behandlung gegenüber dem Dämpfen allein eine Zunahme des Stärkewertes um 8,28% bei Weizenstärke, 7,36% bei Reisstärke und 1,28% bei Maisstärke.

¹⁾ W. Sutthoff, Zur Kenntnis der stickstofffreien Extraktstoffe usw. Inaugural-Dissertation, Münster 1909.

²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1898, 729.

Aber auch die durch Dämpfen und einfache Diastasebehandlung erhaltenen Ergebnisse sind nicht befriedigend; sie blieben bei den Versuchen von W. Sutthoff noch um 3—4 % unter dem Gehalt an wasser- und aschenfreier Substanz. Dieser Fehlbetrag dürfte wohl zum Teil auf Rechnung einer Zersetzung der Kohlenhydrate zu setzen sein, welche, wie Franke und v. Asboth gezeigt haben, stets bei höherem Druck und längerer Inversionszeit eintritt. Letzterer Autor gibt z. B. an, daß beim Kochen von 100 ccm einer Glykoselösung mit 100 ccm Salzsäure (1,165) nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden ein Zuckerverlust von 4 % festzustellen war, welcher bei Zusatz von Milchsäure wie bei dem Stärkebestimmungsverfahren von Reinke auf 8,5 % stieg. Die genannten Fehlerquellen machen das Dampfdruckverfahren selbst bei Berücksichtigung der mitgelösten Pentosane unsicher; auch bei Anwendung 1 %-iger Milchsäure nach Reinke konnten wir eine erhebliche Verbesserung in der Aufschließung des stärkehaltigen Materiales nicht feststellen und aus diesem Grunde kann das einfache Dampfdruckverfahren als absolutes Bestimmungsverfahren der „Stärke“ nicht in Betracht kommen. Es müßte demnach, wenn nicht seine vollständige Beseitigung aus den „Vereinbarungen“, so doch wenigstens ein deutlicher Hinweis auf die ihm anhaftende Unsicherheit bezw. auf seine beschränkte Anwendbarkeit gefordert werden.

Die Hydrolyse bezw. Verflüssigung der Stärke unter Druck läßt Lintner nach dem Vorgange von Liebermann ganz fallen und invertiert direkt durch 2 $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit rund 2 %-iger Salzsäure, (200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure [1,125]). Die naheliegende Annahme, daß hierbei noch leichter im Rückstande unaufgeschlossene Stärke zurückbleiben könnte als bei der Dampftopfbehandlung, bestätigte sich bei unseren Versuchen nicht, im Gegenteil war selbst bei grobem Material die Lösung der Stärke stets eine vollkommene. Dieses günstige Ergebnis dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß bei diesem Verfahren die gelöste Stärke sofort verzuckert wird und auf diese Weise immer neue Stärkemengen einer osmotischen Auslaugung aus den Zellen zugänglich werden. Die Notwendigkeit der gesonderten Bestimmung der Pentosen in der erhaltenen Flüssigkeit fällt nicht erschwerend ins Gewicht, da auch bei der Dampfdruckmethode reichliche Mengen Pentosane in Lösung gehen und daher auch hier bestimmt und abgezogen werden müssen. Nach den von W. Sutthoff ausgeführten Versuchen ist die Löslichkeit der Pentosane eine recht erhebliche. Aus einer Kleie wurden z. B. bei 3-stündigem Behandeln im Dampftopf bei 3 $\frac{1}{2}$ und 4 Atmosphären von den Gesamtpentosanen 46,8 % bezw. 66,3 %, bei Zusatz von 0,2 % Milchsäure 87,7 % bezw. 92,3 % und bei Zusatz von 0,2 % Oxalsäure 94,5 % bezw. 96,2 % gelöst. Somit ist nicht nur bei dem Liebermann-Lintner'schen „Kochverfahren“, sondern auch bei dem gewöhnlichen Dampfdruckverfahren die Bestimmung der den Glykosewert erhöhenden Pentosen unbedingt notwendig, sobald es sich um pentosanhaltiges Material handelt, wie es durchweg bei den Mehlen vorliegt.

Von den weiteren bisher bekannten chemischen Verfahren unterscheiden sich diejenigen von Mayrhofer, Baumert und Bode, Witte und Asboth von den obengenannten im wesentlichen nur durch die schließliche Bestimmungsart der Stärke, während die Schwierigkeiten der richtigen Isolierung der Stärke bei ihnen dieselben sind. Zudem sind diese Verfahren zunächst nur für bestimmte stärkehaltige Stoffe ausgearbeitet und verlangen daher bei der Übertragung auf andere Stoffe gewisse Abänderungen.

Einen gewissen Gegensatz zu diesen chemischen Stärkebestimmungsmethoden bilden die physikalischen. Bezüglich der Anwendung des Pyknometers und des Ein-

tauchrefraktometers kann ich mich auf die Erwähnung derselben beschränken. Handelt es sich doch hierbei um eine Extraktbestimmung, und schon der Umstand, daß zur Ermittlung des Stärkewertes rein empirisch ausgearbeitete Tabellen dienen müssen, läßt erkennen, daß diese Verfahren zwar für die mit bestimmten Rohstoffen arbeitende Technik, nicht dagegen für ein wissenschaftliches Laboratorium brauchbar sind. Dagegen ist die Eigenschaft der Stärke, im wasserlöslichen Zustande ein hohes optisches Drehungsvermögen zu besitzen, schon frühzeitig zum Ausgangspunkt Erfolg versprechender Versuche zur Stärkebestimmung gemacht worden. Während die ersten Angaben von Baudry, Weller und Dowzard nur wenig Beachtung gefunden haben, ist das Verfahren von C. J. Lintner¹⁾ bereits weit verbreitet, wenigstens in den Brauereilaboratorien, und es bietet auch für den Nahrungsmittelchemiker manche Vorteile. Das Originelle dieses Verfahrens ist bekanntlich die Anwendung möglichst starker Salzsäure unter gleichzeitigem Ausschluß jeder künstlichen Erhitzung und jeden Druckes zur Lösung der Stärke, und hierdurch ist auch seine verblüffende Einfachheit bedingt. Das Verfahren ist, wie bekannt, kurz folgendes: 2,5 g der Substanz werden mit 10 ccm Wasser verrieben, der Brei wird mit 15—20 ccm konz. Salzsäure vermischt und $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen; dann spült man die Masse mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 in ein 100 ccm-Kölbchen, setzt 5 ccm 4 0/0-ige Phosphorwolframsäurelösung zu, füllt mit der verdünnten Salzsäure auf, filtriert und polarisiert.

Es liegt auf der Hand, daß ein so einfaches Verfahren, wenn es uns tatsächlich den wahren Stärkegehalt gibt, ein nicht zu unterschätzender Gewinn für die Analyse der Nahrungs- und Futtermittel wäre, und wir haben daher geprüft, wie weit die Genauigkeit und die allgemeine Anwendbarkeit des Lintner'schen Verfahrens geht. Eine prinzipielle Fehlerquelle des Verfahrens ist die Lösung der Pentosane durch die Salzsäure. Nach Versuchen von W. Sutthoff fanden sich bei Weizen- und Buchweizenkleie rund $\frac{2}{3}$ der gesamten Pentosanmenge in der zur Polarisation fertiggestellten Lösung. Da nun Sutthoff für Xylan eine spezifische Drehung von $+74,87^{\circ}$ in salzsaurer und von $+45,12^{\circ}$ in schwefelsaurer Lösung fand, so müßte ein erheblicher Pentosangehalt der zu polarisierenden Lösung einen bemerkenswerten Fehler ausmachen. Nach den bisherigen Erfahrungen fällt jedoch für die Praxis dieser Fehler nicht so sehr ins Gewicht, weil, wie schon Lintner hervorhebt, einerseits die Drehung der Pentosen niedriger ist als diejenige der Stärke und andererseits teils Rechts-, teils Linksdrehung vorhanden ist, sodaß sich die Fehler zum größten Teile ausgleichen. Für Kartoffeln kommt diese Fehlerquelle überhaupt kaum in Betracht, weil bei diesen nach unseren Versuchen schon der Gesamtgehalt an Pentosanen nur sehr gering ist.

Eine andere Fehlerquelle liegt in der Nichtberücksichtigung von etwa in den Rohstoffen vorhandenen löslichen Kohlenhydraten, welche zufolge ihres teilweise sehr hohen spezifischen Drehungsvermögens die Drehung der zu polarisierenden Lösung erheblich beeinflussen würden. Daß bei Nichtberücksichtigung dieses Umstandes tatsächlich beträchtliche Fehler auftreten können, zeigen unsere Bestimmungen, es ist aber ein Leichtes, diesem Mangel durch vorheriges Behandeln der Rohstoffe mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther abzuhelpen.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 14, 205.

In einer späteren Mitteilung schlägt C. J. Lintner¹⁾ an Stelle der etwas lästigen konzentrierten Salzsäure Schwefelsäure von bestimmter Stärke vor; ich möchte diese Abänderung aber weniger empfehlen, weil die spezifische Drehung der Stärkesorten in diesem Falle zu verschieden und zu sehr von den Versuchsbedingungen abhängig ist und daher ein sehr genaues Einhalten der letzteren erforderlich wird.

Neuerdings hat bekanntlich auch E. Ewers¹⁾ sein ursprünglich sehr kompliziertes Polarisationsverfahren ganz bedeutend vereinfacht, und es ist daher auch dieses Verfahren in den Kreis der vorliegenden Untersuchungen hineingezogen worden. Die Vorschrift lautet: 5 g Substanz werden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure, welche für Getreidestärke 1,125 % und für Kartoffel- und Marantastärke 0,4215 % HCl enthält, in einem 100 ccm- Kolben geschüttelt und mit weiteren 25 ccm der Salzsäure nachgespült. Der Kolben wird genau 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt, während der ersten 3 Minuten ist mehrmals umzuschwenken. Nach der Erhitzung wird auf etwa 90 ccm aufgefüllt, auf 20° abgekühlt, mit molybdänsaurem Natrium (120 g MoO₃ in 1 l) geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und polarisiert.

Hiernach ist das Verfahren zwar infolge der notwendigen Erhitzung immer noch erheblich umständlicher als das Lintner'sche, es läßt sich aber auch mit ihm eine große Anzahl von Bestimmungen in kurzer Zeit erledigen.

Bei unseren Untersuchungen haben wir zunächst die Kartoffeln berücksichtigt, weil gerade bei diesem Material der Mangel eines in kurzer Zeit ausführbaren und dabei genügend genauen Verfahrens sich oft recht lästig bemerkbar macht.

Zunächst schien die größte Schwierigkeit der Anwendbarkeit der vorstehenden Verfahren für Kartoffeln in der Gewinnung einer guten Durchschnittsprobe zu liegen. Eine 1/2- oder 1-stündige Dämpfung bei gewöhnlichem Druck lieferte zwar gut aufschließbares Material, trotzdem erschien sie unzweckmäßig, da die Kartoffeln bis zu 7 % Wasser verloren und dieser Verlust durch Abkühlenlassen des gedämpften Materiales in der feuchten Kammer nur auf etwa 3 % herabgesetzt werden konnte. Indessen gelang es, auch aus den rohen Kartoffeln einen gleichmäßig feinen Brei zu gewinnen, indem sie zunächst mittels einer drehbaren Reibe zerrieben und die erhaltene Masse 2—3-mal durch eine Fleischhackmaschine gegeben wurde. Auf diese Weise läßt sich in ganz kurzer Zeit aus einer größeren Menge Kartoffeln (etwa 1 kg) ein völlig homogener feiner Brei gewinnen, welcher allerdings möglichst sofort verarbeitet werden muß, da er sich schnell entmischt und durch Oxydation dunkel färbt. Vergleichende Versuche, welche mit je 10, 20 und 50 g des so erhaltenen Breies ausgeführt wurden, lieferten zwar fast genau dieselben Ergebnisse, trotzdem wurde im allgemeinen zur Erlangung einer sicheren Durchschnittsprobe eine Einwaage von je 20 g angewendet, entsprechend 4—5 g Trockensubstanz.

Bei der direkten Anwendung des Lintner'schen Verfahrens auf Kartoffeln zeigte sich, daß die Lösungen sich sehr verschieden und häufig sehr schlecht klären ließen. Bei einigen Sorten mußten bis zu 50 ccm Phosphorwolframsäurelösung für je 10 g Kartoffeln zugesetzt werden und naturgemäß waren die so erhaltenen Ergebnisse unrichtig (bis zu 4 % niedriger als die nach dem Lintner'schen „Koch-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 16, 509.

²⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1908, 14, 150.

verfahren“ gefundenen). Bei Ausschaltung der Phosphorwolframsäure war die filtrierte Lösung zwar nur schwierig zu polarisieren, die Drehung war jedoch deutlich erheblich höher als bei der geklärten Probe. Da der gleichzeitig für sich mit Salzsäure behandelte aus dem Kartoffelbrei abgepreßte Saft eine Drehung nicht zeigte, so ergab sich hieraus, daß bei der Klärung ein starker Verlust an Stärke eingetreten war.

Da nach Lintner sowohl ein Überschuß von Phosphorwolframsäure wie auch der Zusatz von Wasser zu der stark salzsauren Lösung zur Ausfällung von Stärke führen soll, so wurde versucht, die Phosphorwolframsäure in stark salzsaurer Lösung zu verwenden, indem phosphorwolframsaures Natrium mit wenig Wasser übergossen und dann mit 25 % iger Salzsäure aufgefüllt wurde. Bei Verwendung auch größerer Mengen dieser Lösung blieb die Konzentration der salzsauren Flüssigkeit dieselbe wie bei der Lintner'schen Vorschrift, und wenn sich hierdurch auch die zur Klärung notwendige Menge Phosphorwolframsäure erheblich vermindern ließ, so war sie doch noch so groß (in einzelnen Fällen 20—25 ccm), daß sie eine Beeinflussung des Ergebnisses zur Folge hatte. Es mag noch bemerkt werden, daß die Kartoffelsorten sich untereinander sehr verschieden verhielten, und daß nach längerer Lagerung die notwendige Menge des Klärmittels erheblich geringer wurde (z. B. betrug sie bei derselben Sorte im Januar nur $\frac{1}{5}$ der im November zuzusetzenden Menge), was ohne Zweifel auf weitgehende Umsetzungen der Eiweißstoffe bei der Lagerung hinweist.

Auch die Versuche mit anderen Klärungsmitteln hatten keinen besseren Erfolg. In einfacher Weise läßt sich jedoch diese Schwierigkeit dadurch beseitigen, daß der abgewogene Kartoffelbrei auf ein stärkedichtes Asbestfilter gebracht und durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser von den gelösten Stoffen befreit wird. Bei Verwendung einer Filterplatte von etwa 5 cm Durchmesser genügten 0,6 g Asbest, der hierdurch entstehende Fehler ist also sehr gering (bei einem spezifischen Gewicht des Asbestes von $3,0 = 0,2$ ccm) und läßt sich gegebenenfalls bei Anwendung einer abgewogenen Menge Asbest leicht korrigieren. Bei genauen Bestimmungen wäre auch für die in Salzsäure unlöslichen Zellstoffe eine Korrektur anzubringen. Im Mittel mehrerer Versuche wurde das Volumen des in Salzsäure Unlöslichen für 10 g Kartoffeln zu 0,38 ccm festgestellt, die bei 20 g anzuwendende gesamte Korrektur würde hiernach 0,96 ccm betragen. Ich will aber bemerken, daß bei den vorliegenden Versuchen die Korrektur nicht berücksichtigt wurde, da es hier weniger auf absolute Werte als auf den Vergleich mit anderen Verfahren ankam, bei welchen die an sich gleichfalls notwendige Korrektur ebenfalls nicht beachtet wurde.

Für die weitere Verarbeitung des Rückstandes erwies sich ein 3-maliges Auswaschen mit 96 % igem Alkohol und 2-maliges Waschen mit Äther als vorteilhaft. Das quantitative Herausbringen des ausgewaschenen Rückstandes aus dem Filtriertrichter bietet keine Schwierigkeit, nötigenfalls kann mittels eines kleinen Asbestflöckchens der letzte Rest gewonnen werden. Dieses Verfahren bietet auch den Vorteil, daß die Arbeit nötigenfalls nach dem Auswaschen des Rückstandes unterbrochen werden kann, ohne daß eine störende Veränderung desselben zu befürchten ist.

Wird der so erhaltene stärkehaltige Rückstand nach Lintner's Vorschrift mit Salzsäure behandelt, so erhält man ohne Anwendung eines Klärungsmittels sofort eine nur schwach gefärbte, klar filtrierende Lösung. Ein Zusatz von Phosphorwolframsäure erwies sich als überflüssig, ja sogar als nachteilig, da der hierbei entstehende Nieder-

schlag sich anfangs in der Salzsäure wieder löst, wobei jedoch eine durch Filtration nicht zu beseitigende und die Polarisation der Lösung unmöglich machende Opaleszenz zurückbleibt. Erst nach beträchtlichem Zusatz von Phosphorwolframsäure entsteht ein bleibender Niederschlag von Stärke, ein Verhalten, wie es auch bei reiner Stärke in gleicher Weise beobachtet wurde.

Nach der Behandlung des Stärkematerials mit konzentrierter Salzsäure schreibt Lintner die Verwendung von verdünnter Salzsäure (1,125) zum Auffüllen vor, da anderenfalls eine Ausscheidung von Stärke eintritt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei dem ausgewaschenen Kartoffelrückstand, zu welchem nach dem Aufschließen ein Zusatz von Phosphorwolframsäure nicht erfolgt, diese Vorsichtsmaßregel unnötig ist. Dies bedeutet eine erhebliche Annehmlichkeit, da die aufgeschlossene Masse direkt mit Wasser in den Meßkolben gebracht und mit Wasser aufgefüllt werden kann. Auch ist die Haltbarkeit dieser verdünnten Lösung erheblich größer, sodaß die Drehung längere Zeit konstant bleibt.

Nach vielfachen Versuchen wurde als zweckmäßigste Ausführungsform des Verfahrens bei Kartoffeln die folgende gefunden:

20 g des gut durchgemischten homogenen Kartoffelbreies werden auf eine mit stärkeedichter Asbestlage versehene Filterplatte gebracht, nachdem die Saugpumpe angeschlossen worden ist. Der Rückstand wird 3-mal mit je 5—10 ccm Wasser, 3-mal mit je etwa 5 ccm 96%-igem Alkohol und endlich mit wenig Äther ausgewaschen. Nun bringt man den Rückstand mit dem Asbest in die zum Abwägen des Breies benutzte Schale zurück, verteilt ihn mit 20 ccm Wasser, fügt 40 ccm konzentrierte Salzsäure (1,19) hinzu und verrührt die Masse möglichst gleichmäßig. Nach etwa $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen rührt man nochmals gut durch, läßt noch weitere 15 Minuten stehen, spült die Masse alsdann mit Wasser in einen 200 ccm-Kolben und füllt unter Beachtung der Normaltemperatur des Kolbens mit Wasser zur Marke auf. Für die in der Flüssigkeit suspendierten festen Stoffe kann eine Korrektur angebracht werden, welche rund 0,9 ccm betragen würde. Nach dem Durchmischen wird filtriert und das Filtrat bei der Normaltemperatur polarisiert.

Auch bei dem Ewers'schen Verfahren bereitete die Klärung mehrfach Schwierigkeiten. Die Erhöhung der zur Klärung zuzusetzenden Molybdänlösung von 1,5 ccm nach der Vorschrift auf 2,5 ccm hatte keinen Erfolg, besser eignete sich ein Zusatz von 6 ccm der Lintner'schen Phosphorwolframsäurelösung, womit eine zwar etwas langsam filtrierende, aber völlig klare und farblose Lösung erzielt wurde. Bei den vergleichenden Versuchen wurde daher diese Art der Klärung vorgezogen und allgemein angewendet. Durch Absaugen und Auswaschen des Kartoffelbreies in der oben geschilderten Weise läßt sich zwar auch bei dem Ewers'schen Verfahren die Anwendung eines Klärungsmittels ganz umgehen, denn die hierbei erhaltenen Ergebnisse stimmten mit den nach der Ewers'schen Vorschrift gewonnenen überein. Indessen ist dieser Umweg nicht notwendig, weil der einfachere Zusatz von Phosphorwolframsäurelösung uns bisher in allen Fällen brauchbare Ergebnisse lieferte.

Die nachfolgende Tabelle I zeigt, daß sowohl das modifizierte Lintner'sche, wie auch das Ewers'sche Verfahren für die Stärkebestimmung in Kartoffeln sehr brauchbar ist.

Tabelle I.
Stärkebestimmungen in Kartoffeln.

No.	Durch Bestimmung des spez. Gewichtes. ‰	Dampftopfverfahren ‰	„Kochverfahren“ ‰	Polarimetrisch nach		Stärkegehalt des Rückstandes vom Dampftopfverfahren ‰
				Lintner ‰	Ewers ‰	
1	15,10; 16,20	16,12	—	17,45; 17,65	17,55	—
2	15,10	14,82	16,77; 16,55	16,70; 16,83	16,68; 16,78	2,20
3	13,90; 14,50	14,11; 13,71	14,33; 14,11	14,26; 14,38	14,34; 14,40	—
4	14,50; 14,46	13,51; 13,20	14,86; 15,02	15,20	15,14	2,02
5	16,60; 15,40	16,92	17,88; 18,01	17,78; 17,70	17,90	1,10
6	14,90; 15,70	15,36	17,06; 17,02	16,95; 16,86	17,20; 16,96	1,95
7	14,70	15,17; 15,02	17,42; 16,96	17,51; 17,44	17,34	1,93
8	14,00	—	15,66	15,78	15,91	—
9	19,20	—	19,80	19,57	19,74	—
10	15,20	13,40	16,03	16,32; 16,22	16,16; 16,30	2,62
11	16,86	13,80	16,76	16,46; 16,48	16,56; 16,69	2,80

Auch für die richtige Bewertung der Kleien als Futtermittel ist ein rasch ausführbares, genaues Verfahren zur Bestimmung der Stärke von besonderer Bedeutung, da der Futterwert der Kleie wesentlich durch den noch vorhandenen Gehalt an Stärke bedingt wird. Aus diesem Grunde wurde die Anwendbarkeit des Lintner'schen Verfahrens auf stärkehaltige Abfallmehle (Weizenkleie, Weizenfuttermehl, Weizenbollmehl, Gerstenfuttermehl) geprüft. Auf die Beachtung, welche dabei die vorhandenen löslichen Kohlenhydrate beanspruchen, habe ich bereits hingewiesen, die Tabelle II gibt hierüber näheren Aufschluß. Die Pentosane, welche in derartigen Mehlartern in großer Menge vorhanden zu sein pflegen, verursachen offenbar bei dem Lintner'schen Verfahren keinen nennenswerten Fehler, denn die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den nach dem „Kochverfahren“ nach Abzug der Pentosane erhaltenen ist durchweg eine gute.

Auch für die Untersuchung stärkehaltiger Nahrungsmittel wäre eine einfache und genaue Stärkebestimmung wichtig. Wir haben daher zunächst die Anwendbarkeit der Verfahren nach Lintner und Ewers auf Pfeffer geprüft. Hierbei zeigten sich ähnliche Schwierigkeiten bezüglich der Klärung wie bei Kartoffeln, welche jedoch auch hier durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther größtenteils beseitigt werden konnten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle III auf Seite 165 zusammengestellt.

Tabelle II.
Stärkebestimmungen in Futtermehlen.

No.	Bezeichnung	Dampftopf- Verfahren	„Kochver- fahren“	Polari- metrisch nach Lintner	Rohfaser nach J. König
		‰	‰	‰	‰
1	Weizenkleie, ausgewaschen . . .	13,20	16,28	16,50	10,62
2	Desgl. nicht ausgewaschen . . .	—	16,80	17,42	—
3	Weizenkleie, ausgewaschen . . .	39,92	41,92	41,89	4,62
4	Desgl. nicht ausgewaschen . . .	—	41,96	43,00	—
5	Weizenkleie, ausgewaschen . . .	15,44	17,25	17,68	10,14
6	Desgl. nicht ausgewaschen . . .	—	17,80	18,99	—
7	Weizenkleie, ausgewaschen . . .	21,68	22,16	21,85	7,27
8	Desgl.	20,46	22,94	22,73	6,66
9	Desgl.	12,20	14,30	14,43	11,36
10	Desgl.	12,00	14,13	14,33	11,93
11	Desgl.	—	14,39	14,72	12,13
12	Bollmehl, ausgewaschen . . .	—	28,24	28,06	7,72
13	Desgl.	—	21,72	21,94	—
14	Desgl.	26,00	29,35	28,96	—
15	Desgl.	—	23,71	23,66	5,68
16	Gerstenfuttermehl, ausgewaschen .	23,85	25,70	26,27	10,14
17	Desgl.	—	25,32	25,10	11,47
18	Desgl.	—	26,58	26,32	8,87
19	Desgl.	—	29,00	29,64	9,82

Tabelle III.
Stärkebestimmungen in Pfeffer.

No.	Bezeichnung	Dampftopf- verfahren ‰	„Kochver- fahren“ ‰	Polarimetrisch nach		Rohfaser nach J. König ‰	Asche ‰
				Ewers ‰	Lintner ‰		
1	Weißer Pfeffer	50,88 51,84	54,04	53,94	54,60 54,10	5,13	1,26
2	Desgl.	52,40 50,80	57,12	56,81	56,90 57,20	4,90	1,13
3	Desgl.	51,84	57,36 56,85	56,91	56,90 57,40	5,68	1,25
4	Schwarzer Pfeffer	—	45,76	45,55	45,30 45,00	8,36	5,24
5	Desgl.	31,40 29,30	34,80	34,80	33,90 34,20	11,21	5,80
6	Desgl.	30,72	37,76	37,94	37,40 37,20	10,80	4,94

Besonders das Ewers'sche Verfahren scheint sich für Pfeffer zu eignen, denn bei weißem Pfeffer waren die Filtrate fast farblos, während die nach Lintner er-

haltenen stärker gefärbt, aber doch ebenfalls gut zu polarisieren waren. Beim schwarzen Pfeffer ist, wenigstens für das Lintner'sche Verfahren, ein Auswaschen unbedingt erforderlich. Es erwies sich als vorteilhaft, den Pfeffer zunächst mit kaltem Wasser auszuziehen, durch Asbest zu filtrieren, Filter und Rückstand mit 60 0/0-igem Alkohol zu kochen, wieder zu filtrieren und mit 96 0/0-igem Alkohol und Äther nachzuwaschen. Bei dieser Arbeitsweise lieferten die Verfahren nach Lintner und Ewers Ergebnisse, welche gut mit den nach dem „Kochverfahren“ erhaltenen übereinstimmen, während auch hier wie bei Kartoffeln und Kleien die durch Aufschließen im Autoklaven erhaltenen Werte erheblich niedriger sind.

Nach Versuchen von W. Sutthoff scheint das Lintner'sche Verfahren auch bei Kakao gute Ergebnisse zu liefern. Weniger günstige Erfolge hatten bisher unsere Versuche der unmittelbaren Übertragung des Lintner'schen Verfahrens auf Wurst, die Ergebnisse waren bedeutend zu hoch. Sie fielen besser aus, wenn die Wurstmasse zunächst entfettet wurde. Die Klärung bereitete auch hier Schwierigkeiten. Bei einigen der untersuchten Würste genügte ein Zusatz von 5 cem Phosphorwolframsäurelösung, um ein klares Filtrat zu erhalten, andere ließen sich aber selbst mit 30 cem der Lösung nicht genügend klären. Etwas besser gelingt die Klärung, wenn man die Wurstmasse zunächst mit 96 0/0-igem Alkohol und dann mit Äther behandelt. Jedoch wurde festgestellt, daß auch Wurst ohne Stärkezusatz bei gleicher Behandlung eine Lösung gab, welche in verschieden hohem Maße Linksdrehung zeigte, sodaß ein richtiges Ergebnis auf diesem Wege nicht in allen Fällen zu erwarten ist.

Tabelle IV.
Stärkebestimmungen in Leberwurst.

No.	Nach Mayrhofer 0/0	Polarimetrisch nach Lintner 0/0	No.	Nach Mayrhofer 0/0	Polarimetrisch nach Lintner 0/0
1	0,77	0,50	5	0	Drehung $-0,16''$
2	10,97	10,20	6	0	Drehung $-1,51''$
3	1,66	2,40	7 ¹⁾	4,75	4,20
4	6,14	5,08	8 ²⁾	9,20	7,40

Wenn die vorliegenden Versuche auch noch keineswegs als abgeschlossen gelten können, so haben sie doch gezeigt, daß einerseits das bisher viel geübte einfache Dampfdruckverfahren unsicher ist und daß andererseits die polarimetrische Stärkebestimmung sowohl nach Lintner wie nach Ewers weitgehender Anwendung fähig ist. Diese Verfahren können daher der Aufmerksamkeit der Fachgenossen angelegentlich empfohlen werden.

¹⁾ Wurst No. 5 mit Zusatz von 5 0/0 Kartoffelstärke (lufttrocken).

²⁾ Wurst No. 6 mit Zusatz von 10 0/0 Weizenstärke (lufttrocken).

Im Anschlusse hieran wird, da der Verfasser am Erscheinen verhindert ist, folgende Mitteilung verlesen:

Zur gewichtsanalytischen direkten Stärkebestimmung nach dem Verfahren von G. Baumert und H. Bode.

Von

Prof. Dr. G. Baumert.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

Vor 9 Jahren habe ich¹⁾ gemeinschaftlich mit H. Bode ein Verfahren zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffeln veröffentlicht, bei welchem die Stärke aus alkalischer Lösung durch Alkohol gefällt und in der unten angegebenen Weise im Asbestfiltrerröhrchen gewichtsanalytisch bestimmt wurde:

Dieses Verfahren war dadurch umständlich, daß die Substanz zwecks vollständiger Lösung der Stärke in bekannter Weise unter Dampfdruck aufgeschlossen werden mußte, wobei sich, wie H. Witte²⁾ zeigte, weitere Schwierigkeiten bei Weizenmehl ergaben.

Alle diese Übelstände fielen fort, als wir nach dem Vorgange von C. J. Lintner³⁾ zur Aufschließung der Substanz bezw. zur Auflösung der Stärke die rauchende Salzsäure (1,19) benutzten.

In dieser Abänderung ist unser Verfahren nach den bisherigen Erfahrungen auf alle Stärkearten (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais) gleichmäßig anwendbar und wird wie folgt, ausgeführt:

3 g der feinstgepulverten Substanz werden in einem Becherglase mit 2—5 ccm Wasser gleichmäßig verrieben und unter fortgesetztem Umrühren und Abkühlen (durch Einstellen in kaltes Wasser) mit 10 ccm Salzsäure (1,19) versetzt.

Nachdem in längstens 10 Minuten die gequollene Masse dünnflüssig geworden ist, fügt man unter fortgesetztem Rühren und guter Kühlung Natronlauge (20 %) im Überschuß hinzu, spült den Inhalt des Becherglases mit Wasser in ein 250 ccm-Kölbehen, füllt unter Umschütteln zur Marke auf und filtriert nach dem Absetzen durch ein Faltenfilter.

25 ccm des Filtrates werden nach Zugabe von etwa 1 g feinflockigem Asbest unter kräftigem Umrühren mit 50—60 ccm Alkohol (94—96 %) gefällt. Sobald der Niederschlag sich klar abgesetzt hat, sammelt man ihn unter Benutzung der Wasserluftpumpe in einem vorher ausgeglühten Asbestfiltrerröhrchen, wäscht ihn mit Alkohol unter Zusatz von 3—5 ccm verdünnter Salzsäure (zur Zersetzung des Stärkenatriums), darauf mit 80 %-igem und dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Äther aus.

Nachdem das Röhrchen getrocknet und gewogen ist, wird der Inhalt im Sauerstoffstromge glüht, und nach dem Erkalten das Röhrchen zurückgewogen.

Der Gewichtsverlust wird als Stärke in Rechnung gestellt.

Die von Lintner an Stelle der Salzsäure später benutzte Schwefelsäure eignet sich für das vorstehende Verfahren nicht.

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1900, 1074 und 1111.

²⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 65.

³⁾ Diese Zeitschrift 1907, 14, 205.