

Über die Entstehung von Dextrinen bei der Inversion der Saccharose.*)

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Fortsetzung von Seite 14.)

III. Zusammenhang zwischen U-Zahl und Dichte sowie Zuckergehalt der Kunsthonige.

Um die bei der Inversion heißer gesättigter Saccharoselösungen mit geringen Mengen von Mineralsäuren entstehenden Nebenerzeugnisse von der großen Masse Invertzucker trennen und danach bequem untersuchen zu können, blieb das Mittel einer Anreicherung auf mechanischem Wege. Durch vorsichtiges Erwärmen wurden Kunsthonige so weit erweicht, daß mittels Nuschen oder Schleudern ein flüssiger Anteil von einem festen Rückstand getrennt werden konnte. Auch verwendete ich einige teilweise auskristallisierte Sirupe für diesen Zweck, indem ich sie ebenfalls zerlegte. Jedoch zeigte die Untersuchung, daß die Abläufe nur wenig erhöhte U-Zahlen lieferten und die Kristalle keineswegs von den unbekannten Stoffen befreit waren. Dazu kam eine eigenartige Schwierigkeit. In dem festen Anteil überwiegt nämlich in wechselndem Maße die Dextrose, im flüssigen die Lävulose; hieraus ergibt sich eine erhebliche Unsicherheit in der Berechnung der Untersuchungsergebnisse, da weder die Reduktionstafeln für Invertzucker, Dextrose und Lävulose, noch deren spezifische Drehungen für solche Fälle zutreffen. Auch die doppelte Untersuchung der Reduktionskraft mittels Fehlingscher und Sachsescher Lösung oder dergleichen lässt uns natürlich bei Anwesenheit anderer reduzierender Stoffe im Stich¹⁾. Das gleiche

trifft auch für die mit Alkohol aus Kunsthonigen zu erhaltenden Fällungen zu. Erst nach wiederholten, großen Mengen des damals so kostspieligen reinen Alkohols erfordern Versuchen gab ich diesen Weg ebenfalls als zu wenig aussichtsreich auf, weil die Niederschläge bei normalen Kunsthonigen, wie die Probe mit Phenylhydrazin zeigte, stets noch erhebliche Mengen Dextrose und Lävulose enthielten.

Wollte man das Gebiet der normalen Honige überschreiten, so bot sich freilich ein sehr einfaches Mittel zur Anreicherung dar. Es zeigte sich nämlich, daß man die Inversion von Saccharose unter den Verhältnissen der Kunsthonigbereitung nur mit einer etwas größeren Säuremenge — es genügte schon 0,1% Salzsäure — oder unter längerer oder stärkerer Erhitzung vorzunehmen braucht, um die U-Zahlen weiter anschwellen zu lassen bis 10 und 15%, und noch darüber hinaus.

Einer Heranziehung solcher Erzeugnisse zur Lösung der von den Kunsthonigfabriken gestellten Frage mußte aber — vorläufig wenigstens — das Bedenken entgegenstehen, daß hierbei schon ganz andere Veränderungen des Zuckers eingetreten sein könnten und nach dem Äußeren auch eingetreten waren, als bei der so viel gelinderen Behandlung in normaler Fabrikation. Die Sirupe fielen mehr oder weniger dunkelfarbig durch Bildung von Karamel aus und nahmen auch den bitteren Geschmack dieses Stoffes an. Erst bei weiterem Fortschritt der Arbeit zeigte sich deutlich, daß die Art der Umwandlung des Zuckers auch in diesen Fällen von Übertreibung wesentlich die gleiche bleibt, die Mengen von Karamel dagegen nur untergeordnete sind und lediglich wegen der aufdringlichen Farb- und Geschmackstärke so hervortreten. Ich führe daher als Beispiel für die Untersuchungsergebnisse solcher „überinvertierten“ Kunsthonige (wie sie übrigens bei fehlerhaftem Vorgehen auch in den Fabriken entstehen) die folgende Versuchsreihe an:

Tafel 3. Kandisstürzel von der Zuckerraffinerie Tangermünde mit steigenden Mengen Salzsäure
1 Stunde bei 95—97° invertiert.

Zeichen	Menge Salzsäure (spez. Gew. 1,19), auf Zucker berechnet	Fiehessche Rötung	Refraktometergrade des unverdünnten Sirups berechnet	Balling-grade aus der Lösung 20g/100 ccm berechnet	Kupferreduktion aus Fehlingscher Lösung			U-Zahl Bg.:— G.Z. = U. (5) : (8)	Polarisationen 20 g/100 ccm 10 g/100 ccm vor nach der Inversion nach Clerget	Saccharose nach Clerget S(Cl.) aus (11) und (10) berechnet	Dextrin-Inversion in 0,06 n-saurer Lösung ¹⁾ im kochenden Wasser nach 5—10 Min.								
					Invertzucker I.	Saccharose S.	Gesamtzucker (I+S) G. Z. (6) + (7)				%	%	%	%	%	%	%		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	
S 2 a	0,050	Sirup ganz schwach	teilweise auskristallisiert	78,44	3,80	74,77	78,57	— 0,13	+57,0	- 9,9	75,8	—	—	—	—	—	—	—	
S 2 b	0,075	Sirup ganz schwach		78,88	6,75	72,49	79,24	— 0,36	+54,2	- 9,9	72,8	—	—	—	—	—	—	—	
S 2 c	0,100		ganz schwach	79,75	79,86	28,90 51,21	80,11	— 0,25	+34,2	- 9,6	52,5	82,85	82,6	82,8	82,95	—	—	—	
S 2 d	0,125		deutlich	80,3	81,78	66,65 14,82	81,47	+ 0,31	- 8,8	- 9,5	14,9	82,2	82,4	82,3	82,45	82,7	—	—	
S 2 e	0,150		kräftig	80,45	82,10	77,60	2,66	80,26	1,84	- 15,1 (21°)	- 8,7	2,27	80,75	81,2	81,8	81,8	82,4	—	—
S 2 f	0,175		sofort kräftig;	roter Niederschlag	80,95	82,55	78,25	2,52	80,77	1,78	- 16,8 (14°)	- 9,4	1,92	81,8	—	82,1	—	—	—
S 2 g	0,200		starke Färbung;	78,9	81,19	78,00	2,42	75,42	5,77	- 12,2 (18°)	- 6,9	1,56	75,55	—	78,6	79,9	80,85	82,3	—
S 2 h	0,225		starker kirschröter Niederschlag	80,05	81,12	70,60	2,23	72,83	8,29	- 9,4 (20°)	- 5,3	1,18	73,8	75,5	76,7	79,0	79,85	80,9	81,2
S 2 i	0,250			80,35	81,15	69,30	2,71	72,01	9,14	- 7,9 (20°)	- 4,7	1,47	72,0	73,85	—	79,9	80,65	—	—

¹⁾ Siehe Chem. Ztg. a. a. O.

*) In der Tafel 2 (Angew. Chem. 35, 13 [1922]) meiner ersten Mitteilung sind die laufenden Nummern 15—25, 30, 33—39 und 42 sämtlich um eine Zeile höher zu stellen. Mithin trifft die auf Seite 13 rechts unten erwähnte Nummer 33 auf die Zeile: (Spalte 1) „fest, bitter“ (Spalte 2) „79,42“ usw., und die Nummer 35 auf die Zeile: (Spalte 1) „fest, braun, bitter“ (Spalte 2) „79,15“, usw.

Ferner muß es auf Seite 9 rechts unten nicht „hydrolytisch“, sondern „elektrolytisch stark gespaltene Säuren“ heißen, und im Kopf von Tafel 1 sowohl wie 2 in der Überschrift der Spalte 6: nicht (2):(5), sondern (2):(8). Diese Änderung ist für das richtige Verständnis der U-Zahlen selbstverständlich von großer Bedeutung, und ich bin Herrn Professor Binz für die Entdeckung der Fehler sehr zu Dank verbunden. Verfasser.

*) Die Anwendung alkalischer Jodlösungen zur getrennten Bestimmung der Dextrose erscheint für diese Fälle sehr passend. Sie wurde jedoch damals unterlassen, weil meine Aufmerksamkeit sich gleich den zu beschreibenden Gärversuchen zuwandte. Heute kann ich dies nur als einen glücklichen Zufall bezeichnen, weil die alkalischen Jodlösungen auch auf die Dextrine wirken und mich leicht zu Fehlschlüssen veranlaßt haben würden.

Diese Reihe von Sirupen wurde durch die freundliche Unterstützung des Herrn Direktor Dr. Fr. Meyer in Tangermünde in dessen Zuckerraffinerie aus der Mutterlauge (sog. Stürzel) von feinstem weißen Kandis, also mit Hilfe von fast chemisch reiner Saccharoselösung, für meine Untersuchungen eigens hergestellt. Nach seiner Angabe wurden je 800 g Stürzel von 80,05° Balling (= Gewichtsprozent Saccharose) genau eine Stunde im Lufthafe bei 95—97° mit verschiedenen Mengen Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 (also etwa 12,5 n-HCl) invertiert und sofort abgekühlt. Die Säure wurde vorher mit Wasser zu 20 ccm verdünnt und zwei Minuten lang mit dem Stürzel durch Rühren gemischt. Da die Inversionswirkung, verglichen mit der Tafel von Wohl und Kollrepp, verhältnismäßig schwach war, muß angenommen werden, daß die Verteilung der Säure nicht ganz gleichmäßig gewesen ist; im übrigen teilte mir die Raffinerie mit, daß nach ihrer Erfahrung (der auch die meinige entspricht), stetes Rühren die Inversion unter sonst gleichen Umständen sehr befördert. Bei den vorliegenden Versuchen mußte das Rühren während der einstündigen Erhitzung jedoch unterbleiben, um die Wärme in dem Luft-

bade gleichmäßig zu erhalten. Die Verdunstung wird bei allen neun Sirupen fast die gleiche und sehr gering gewesen sein, und deshalb sind die Zahlen untereinander genügend vergleichbar, obwohl nicht zu einem bestimmten Endgewicht aufgefüllt worden ist.

Die Tafel zeigt nun zuerst ein Ansteigen des Trockengehaltes von 78,44% bis auf 82,55%, dann aber, so bald die U-Zahlen den Wert von etwa 20% wesentlich überschreiten, einen scharfen Rückgang auf 81,1%. Die aus 800 g Sirup von 80,05% und 20 ccm Wasser berechnete Dichte beträgt 78,2° Bé für reine Saccharose und 82,4° Bé für deren vollständige Umwandlung in Invertzucker. Diese Zahlen sehen wir tatsächlich mit einer kleinen, auf der Verdunstung beruhenden Erhöhung von etwa 0,2° Bé bei den Sirupen a und f erscheinen. Sobald aber die Säuremenge gesteigert wird, erreicht die Trockenmasse nicht mehr annähernd den berechneten Wert.

Um den hier nach zu vermutenden Zusammenhang des Rückganges der Ballinggrade mit den U-Zahlen noch sicherer festzustellen, invertierte ich genau abgewogene Mengen von je 750 g weißem Kristallzucker durch Kochen mit 0,1% Salzsäure und füllte die Sirupe nach dem Erkalten genau zu 1000 g auf, so daß sie einer 75prozentigen Saccharolösung entsprachen. Die Untersuchungen sind in der Tafel 4 zusammengestellt.

Tafel 4. Ausgangsstoff: Kristallzucker in Lösung von genau 75% Saccharosegehalt.

mit etwa 0,1% Salzsäure gekocht Min.	°Bé aus 20g/100cm ³ berechnet b	Invertzucker %	Saccharose %	Ge-samt-zucker %	Unter-schied U %	V = 78,71 - b U %	78,71 - b U %	
							(7) = (7)	(8) = (6)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	
1 5	78,15	73,75	2,42	76,17	1,98 0,56	0,28		
2 10	77,34	70,35	1,71	72,06	5,28 1,37	0,26		
3 15	76,80	66,25	1,71	67,96	8,84 1,91	0,22		
4 20	75,93	62,70	2,42	65,12	10,81 2,78	0,26		
5 25	75,21	58,90	2,20	61,10	14,10 3,50	0,25		

Hier ergibt sich die Beziehung mit großer Deutlichkeit. Bei der Kochung mit einer so geringen Säuremenge wie 0,1% (von 38% HCl-Gehalt) stiegen schon innerhalb 25 Minuten die U-Zahlen bis auf 14%, und durch die ganze Reihe hindurch zeigt sich (Spalte 8), daß sie rund viermal so groß sind, wie die Unterschiede zwischen den aus 75% Saccharosegehalt berechneten 78,71% Invertzucker² und den tatsächlich gefundenen Ballinggraden. Die Übereinstimmung ist bei diesen unter möglichst gleichmäßigen Umständen aufgeführten Versuchen so groß, wie es nach den unvermeidlichen Abweichungen nur erwartet werden kann. Es erhellt also, daß die U-Zahlen in einem inneren Zusammenhang mit dem Zurückbleiben der Dichte gegen die berechnete Zahl stehen.

Die gleiche auffallende Erscheinung, daß die Ballinggrade mit der Dauer der Erhitzung oder der Stärke der Säurewirkung, also dem Anschwellen der U-Zahlen niedriger werden, wiederholte sich bei allen Versuchsreihen und kann daher auch aus den später folgenden Tafeln immer wieder ersehen werden, soweit nicht die Verdunstung bei dem Erhitzen sie ausgleicht oder sogar übertrifft. Sie deutet darauf hin, daß eine beträchtliche Menge von Stoffen entstanden ist, die ein höheres Molekulargewicht als Dextrose und Lävulose besitzen.

Ich stütze diese Behauptung auf folgende Tatsachen. Die Lösungen der Dextrose, der Lävulose, des reinen Invertzuckers, sowie der Saccharose und der Maltose zeigen bei gleichem Gehalt sämtlich fast genau gleiche Schwere. Somit liefert eine Saccharolösung von 75% eine um rund 5% ihres Gehaltes reichere Invertzuckerlösung, weil aus 95 Teilen Saccharose 100 Teile Invertzucker entstehen³. Bleibt diese Erhöhung nun teilweise aus, ohne daß ein entsprechender Anteil unveränderter Saccharose in dem Sirup nachgewiesen werden kann, so liegt der Grund wahrscheinlich in der Erzeugung anderweitiger Stoffe (und zwar Kohlehydrate), deren Molekulargewicht mindestens zwischen demjenigen der Saccharose und dem der reduzierenden Zuckerarten, vielleicht aber auch jenseits von dem der Saccharose, also zwischen dieser und den Dextrinen, der Stärke usw. liegt.

Hierin erblicke ich einen sehr wichtigen Fingerzeig für die Art der Umwandlung des Zuckers, denn es wird danach die ohnehin dem Chemiker einleuchtende Unwahrscheinlichkeit, daß es sich um einen Abbau der Zuckerarten durch den Einfluß so geringer Säuremengen und so geringer Erhitzung handeln könnte, noch bedeutend erhöht, und vielmehr reimt sich nach chemischen Begriffen nun alles zusammen, um im Gegenteil an eine Kondensation, d. h. einen Wiederaufbau größerer Moleküle aus denen der Dextrose und Lävulose, allerdings nach einer anderen Richtung, als zur Saccharose hin, oder auch über diese hinaus, zu glauben.

Hierbei kann schon die Erhitzung allein erfahrungsgemäß beträchtliches leisten, wie Deger⁴ bei starkem Eindampfen reiner, linksdrehender Invertzuckerlösungen auf dem Wasserbade fand: man erhält durch Sirupe, deren Rechtsdrehung beim Verdunnen in Linksdrehung übergeht. Tritt neben der im chemischen Sinne entwässernden Wirkung der Hitze auch noch der Einfluß starker Säuren hinzu, so sind ohne Zweifel günstige Bedingungen für die Kondensation zu höheren Molekülen gegeben.

IV. Vergärung der Zuckerarten und Verhalten der Gärungsrückstände.

Gerade bei Stoffen der zuletzt genannten Art ließ sich voraussehen, daß ihre chemische Abscheidung aus den Gemischen mit viel Invertzucker große Schwierigkeiten bereiten würde, und es mußte daher um so mehr nach der Entfernung der Dextrose, der Lävulose und der Saccharose gestrebt werden. Einen Weg, der anscheinend ohne Angriffe auf andere begrenzte Stoffe zum Ziele führt, bietet die Vergärung mit möglichst schwachwirkenden Hefearten dar. Brennereihefe verarbeitet die drei genannten Zuckerarten so gut wie restlos zu Alkohol, Kohlensäure und geringen Mengen der bekannten Nebenerzeugnisse. Es war also zu untersuchen, ob aus überinvertierten Kunsthonigen noch andere Gärungsrückstände zu gewinnen wären, und gegebenenfalls mußte die Natur dieser gärungsunfähigen Stoffe ermittelt werden.

Solche Gärungsproben mit reinen Zuckerlösungen sowohl (zur Überprüfung der Gärkraft der jeweilig verwendeten Hefe), wie mit normalen Kunsthonigen und ganzen Reihen von überinvertierten Sirupen (nach Art der Tafeln 3 und 4) habe ich nun, da sie ein sehr günstiges Ergebnis liefern, in größerer Anzahl durchgeführt.

Reine Saccharose- und Invertzuckersirupe — die also bei der Untersuchung keine U-Zahlen liefern — führten zu vergorenen Flüssigkeiten von ganz geringem optischen Drehungsvermögen, die vor wie nach der Inversion mit Salzsäure (nach Clerget) nur unbedeutende Kupferoxydul-Niederschläge bei dem Kochen mit Fehlingscher Lösung liefern, mithin als fast frei von Saccharose, Dextrose und Lävulose anzusehen sind. Die Tafel 5 gibt zwei Versuchsreihen wieder, in denen weißer Kristallzucker und Ablauf von weißem Kandis geprüft wurden.

Tafel 5. Leerversuche: Vergärung reiner Saccharose mit Hefe.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	Durchlauf	eingedickte Durchlaufmenge	Sirup				Organisches = O											
												Zeichen	Zucker-menge	Hefe-menge	Gär-dauer	CO ₂ -Menge	Menge	Pol.	„Invertzucker“ vor Inversion	„Invertzucker“ nach Inversion	Dichte	Polarisation vor Inversion	Asche A	Bg. 2 A = O	O auf Durchlauf	O aus der Hefe	O auf 100 g Zucker allein (16) - (17)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)										

1. Ablauf von weißem Kandis, 68,2° Bé schwer.

W	100	5	6	46,6	1000	+0,2	0,90	1,46	865	5,2	+2,0	+1,8	1,414	2,37	2,74	0,35	2,39
V	100	20	4	46,5	1070	+0,2	0,60	1,08	894	6,15	+2,35	+2,1	1,494	3,16	3,78	1,39	2,39
T	125	20	4	59,3	1120	+0,2	0,88	1,64	911	6,85	+2,1	+2,1	1,648	3,55	4,36	1,39	2,38
U	150	20	5	71,6	1030	+0,2	1,97	2,43	867	7,65	+2,1	+1,8	1,720	4,21	5,00	1,39	2,40

2. Weißer Kristallzucker mit 99,75% Saccharose.

W ₁	100	5	7	46,2	1005	—	0,11	0,33	876	6,15	+1,4	+1,4	1,570	3,01	3,45	0,18	3,27
V ₁	100	20	4	46,8	970	+0,2	0,22	0,54	836	6,32	+1,4	—	1,436	3,45	4,00	0,73	3,27
T ₁	125	20	4	59,2	970	+0,3	0,44	0,87	831	7,32	+2,3	—	1,670	3,98	4,65	0,73	3,14
U ₁	150	20	5-6	71,6	950	+0,25	0,86	1,28	795	7,50	+2,2	(+1,6)	1,466	4,57	5,46	0,73	3,15

Aus der trüben Gärungsmischung wurde die Hefe mit Hilfe von etwas Kieselgur durch Sieben vollständig entfernt; die im Rückstand verbliebene Menge Flüssigkeit konnte annähernd geschätzt und der Betrag dem „Durchlauf“ zugerechnet werden. Ein Teil des Durchlaufs (Spalte 10)

³ Aus dem von mehreren Forschern festgestellten Zutreffen dieser Beobachtung bei reiner Inversion geht ferner hervor, daß eine etwaige Verbindung von Dextrose mit Lävulose, wie sie im Invertzucker vermutet werden ist, jedenfalls der Gültigkeit dieser Regel kein Hindernis bereitet.

⁴ Zeitschr. d. V. d. D. Rübenzucker-Ind. 1886, S. 345.

² Der Kristallzucker hatte 99,7% Gehalt.

wurde unter Zusatz von Schlemmkreide auf dem Waschbade vorsichtig eingedickt und unter Auswaschen des kleinen ungelösten gebliebenen Anteiles zu 100 ccm aufgefüllt. Diese Flüssigkeit ist als „Sirup“ (Spalte 11–15) bezeichnet. In dem Sirup ist die Menge der „organischen Stoffe“ (=O) in der Weise für die vorliegenden Vergleichzwecke ausreichend genau bestimmt, daß die Asche mit ihrem doppelten Betrage von den Ballinggraden abgezogen ist. Hierbei wird angenommen, daß die organischen Stoffe das spezifische Gewicht der Lösung ebenso stark, wie die Aschenbestandteile das doppelt so stark beeinflussen, wie Zucker; mithin ist $O = Bg - 2A$ gesetzt. Vergleicht man die Versuche V und W (oder V₁ und W₁), die sich nur durch die Menge der verwendeten Hefe voneinander unterscheiden, so findet man aus Spalte 16, da $20 - 5 = 15$ g Hefe eine Menge von $3,78 - 2,74 = 1,04$ g Organisches in der Flüssigkeit zurückgelassen haben; mithin kommen auf 5 g Hefe 0,35 g und auf 20 g Hefe 1,39 g Organisches als von der Hefe allein herrührend (Spalte 17). Zieht man diese Menge von dem gesamten Organischen (Spalte 16) ab und rechnet die erhaltenen Beträge auf 100 g Zucker um, so ergeben sich in jeder der beiden Versuchsreihen fast gleichbleibende Zahlen (Spalte 18), in welchen sich die aus dem Zucker bei der Gärung zurückbleibenden organischen Stoffe ausdrücken. Natürlich besteht nur ein Teil von ihnen aus reduzierenden Stoffen, wie sich aus den Spalten 8 und 9 berechnen läßt, und es ist auch noch fraglich, ob diese reduzierenden Stoffe wirklich Zucker sind und ob sie nicht aus der Hefe selbst herrühren.

Um die Anhäufung von Nebenstoffen in den Maischen möglichst hintanzuhalten, wurden in den meisten Fällen keine Hefe-Nährstoffe (weder Hefenauszug noch Nährsalze) zugesetzt, sondern es der Hefe selbst überlassen, sich durch Wiederverwendung der Rückstände abgestorbener Zellen weiter zu entwickeln. Meine Hoffnung, auf diesem Wege einen Kreislauf der Bestandteile des Hefenleibes zu erreichen und nichts von diesen in Lösung übergehen zu sehen, hat sich allerdings nicht ganz erfüllt, wie schon die Tafel 5 zeigt. Da eine entsprechende Vermehrung der Einsaat unumgänglich erschien, wenn die Versuche nicht zu lange Zeit in Anspruch nehmen sollten, so erzeugte die Hefe ans sich selbst und dem Zucker außer der Kohlensäure und dem Alkohol eine gewisse Menge, durchschnittlich etwa ein Viertel bis ein Fünftel ihres Gewichtes im abgepreßten Zustand, von nicht flüchtigen organischen Stoffen. Diese mußten daher jeweils von dem Gesamtgewicht der Gärungsrückstände abgezogen werden, ferner auch die Aschengehalte der zur Haltbarmachung und Verflüchtigung des Alkohols zu Sirupen eingedickten Durchläufe.

So gelangte man zu wechselnden Mengen von „organischen Trockenstoffen“, welche nicht vergoren waren, und es zeigte sich nun, daß diese in allen Fällen mit den U-Zahlen stiegen und innerhalb der einzelnen Versuchsreihen meist in gleichbleibendem, von Reihe zu Reihe allerdings nicht unerheblich wechselndem Verhältnis zu diesen standen.

Die nachfolgenden Gärtafeln der „Kunsthonige“⁵⁾ (s. S. 64–65) erklären sich durch ihre möglichst ausführlich gehaltenen Überschriften über den einzelnen Spalten wohl ohne weiteres von selbst. Es mag nur über das eingehaltene Verfahren noch einiges bemerkt werden.

V. Bemerkungen zu den Gärversuchen.

Die Gärung wurde stets so lange bei 30° verlaufen gelassen, bis innerhalb 24 Stunden nur noch höchstens 0,2 g Kohlensäure entwichen. Wie man sieht, verzögern die unvergärbaren Stoffe durchaus nicht die Geschwindigkeit; wobei allerdings zu berücksichtigen bleibt, daß die Menge der gärungsfähigen Zuckerarten auch entsprechend geringer wurde. Daß reine Saccharoselösungen langsamer verarbeitet werden, als invertierte und unzureichende, ist bekannt und bewährte sich auch hier.

Eine sehr deutliche Anschauung von dem Zusammenhang der U-Zahlen mit der Vergärung dieser Zuckerlösungen gibt ferner das Verhältnis der entwickelten Kohlensäuremengen zu den durch jene Zahlen ausgedrückten Stoffen. Natürgemäß stehen beide im umgekehrten Verhältnis zueinander: je mehr nicht vergärbare Stoffe vorhanden sind, desto geringer ist die Entbindung von Kohlensäure. Die Regelmäßigkeit läßt sich daher nur mit Hilfe eines Schaubildes zeigen, wie es nebenstehend für die Reihen Z1 bis Z3 entworfen ist. Die wagerechten Entferungen vom Nullpunkt deuten im Bild 1 die Größe der U-Zahlen an, die senkrechten entsprechen den Kohlensäuremengen. Die drei Kurven bilden gerade Linien, und sie fallen obendrein auch mit der Genauigkeit, die man von diesen Versuchen erwarten darf, in eine einzige Gerade zusammen, die sich über den weiten Spielraum der U-Zahlen von 1,3 bis 15,5 erstreckt.

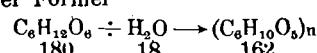
Bei allen drei Reihen ist die Kohlensäurentwicklung auf 100 g der in die Maische eingebrachten Trockenstoffe (nach Maßgabe der Ballinggrade der Sirupe) umgerechnet, und die Übereinstimmung der Ergebnisse ist überauschend.

Obwohl schon dieses Schaubild den Zusammenhang an sich außer Zweifel stellt, besagt es doch nichts weiter über die nicht vergärbaren Stoffe, als daß sie in den U-Zahlen einen ziemlich zuverlässigen Maßstab finden, weil sie offenbar bei niedrigen wie bei hohen U-Zahlen gleichartiger Natur sind. Diese Erkenntnis ist aber von Wichtigkeit

⁵⁾ Als „Kunsthonig“ bezeichne ich hier alle von mir verwendeten Ausgangsstoffe, obwohl natürlich viele von diesen durch die absichtlich herbeigeführte starke „Überinvertierung“ so braun und bitter schmeckend geworden waren, daß sie als normale Ware nicht mehr angesehen werden konnten.

für die Ausdehnung der analytischen Untersuchung sowohl der Ausgangsirupe, wie der Gärungsrückstände. Die Bestimmung des Reduktionsvermögens z. B. würde namentlich bei den letzteren keinen Zweck haben, wenn durch die Inversion ein von Fall zu Fall stark wechselndes Gemisch von Stoffen erzeugt wäre, deren Eigenschaften wesentlich voneinander abweichen, von denen vielleicht einige kräftig, andere dagegen überhaupt nicht auf Fehlingsche Lösung einwirken. Eine derartige Mannigfaltigkeit von Zersetzungsstoffen liegt offenbar nicht vor, sonst könnte die erwähnte Regelmäßigkeit sich wohl kaum über so weite Grenzen erstrecken.

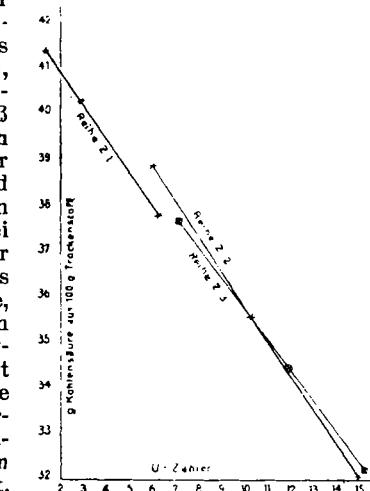
Dieses Ergebnis im Auge behaltend, können wir uns auf ziemlich verwickelte Berechnungen über die Zusammensetzung der Gärückstände einlassen, ohne fürchten zu müssen, daß die Ergebnisse nur zufällige oder in schädlichem Grade täuschen möchten. Immerhin erschien es geboten, eine Anzahl von Gärreihen auszuarbeiten, um sich über die Grenzen der bei solchen Versuchen natürgemäß nur erreichbaren bescheidenen Genauigkeit Rechenschaft zu geben. Es war von vornherein anzunehmen, und die Untersuchung der Gärungsrückstände hat es bestätigt, daß die nicht vergärbaren Stoffe auch Reduktionsvermögen besitzen, aber selbstverständlich ein bedeutend geringeres als Invertzucker, denn sonst könnten die Fehlbeträge bei der Analyse mittels Fehlingscher Lösung ja nicht entstehen. Mangels eines anderen Maßstabes mußte, um überhaupt einen brauchbaren Zahlenwert zu erhalten, die Reduktion als „Invertzucker“ berechnet werden. Um an die notgedrungene Willkür dieses Verfahrens zu erinnern, ist das Wort „Invertzucker“ in den Spaltenüberschriften stets in Anführungszeichen gesetzt. Streng genommen müßte dies selbstverständlich auch schon in den Spalten (6) der nachfolgenden Tafeln geschehen, die das ursprüngliche Kupferausscheidungsvermögen der „Kunsthonige“, als Invertzucker berechnet, darstellen. Auch diese Zahlen sind durch die in ihnen unvermeidlich eingriffene Reduktionskraft der unvergärbaren Stoffe verfälscht, und zwar offenbar wechselnd in dem Maße erhöht, wie die U-Zahlen steigen. Von der wirklichen Zusammensetzung der Kunsthonige weicht also unsere bisherige analytische Darstellung um so mehr auch bestmöglich des Invertzuckergehaltes ab, je weiter die Säure den Zucker verändert hat. Dies läuft darauf hinaus, daß tatsächlich weniger Invertzucker vorhanden ist, als wir mit Hilfe der Fehlingschen Lösung feststellen, und daß andererseits die Menge der unvergärbaren Bestandteile höher ist, als die U-Zahlen anzeigen. Das Mißverhältnis zwischen Schein und Wirklichkeit wird noch erhöht, indem die Dextrine — ich will die unvergärbaren Stoffes schon hier der Kürze halber als solche bezeichnen — das spezifische Gewicht weniger beeinflussen, als die Menge Invertzucker, aus welcher sie entstanden sind. Das ein derartiger Einfluß besteht, können wir nach den Angaben der Tafeln 3 und 4 nicht mehr bezweifeln, und auch alle noch folgenden Tafeln bestätigen es. Nehmen wir nun einmal an, die Dextrine fügten sich auch dem im Abschnitt III dieser Mitteilungen angesprochenen Erfahrungsatz, daß gleichstarke Lösungen der bekannten Zuckerarten gleiche Schwere zeigen. Dann würde auf Grund der Formel



die Verminderung der Ballingrade bei der Umwandlung von Invertzucker in Dextrine 10% des ursprünglichen Wertes betragen. Nehmen wir ferner an, das Reduktionsvermögen der entstehenden Dextrine sei halb so groß wie bei dem Invertzucker, dann kann man folgende Rechnung aufstellen:

In einer Fabrik werde eine 76%ige Saccharoselösung invertiert; diese müßte ohne Dazwischenreten der Kondensation einen 80prozentigen Kunsthonig geben. Angenommen jedoch, es entstünden nur 70% Invertzucker, und aus den übrigen 10% bildeten sich 9% Dextrine. Dann zeigt das Erzeugnis $70 + 9 = 79$ Balling. Da die Dextrine so stark wie $\frac{9}{2} = 4,5\%$ Invertzucker reduzieren, so findet der Untersuchende $70 + 4,5 = 74,5\%$ Invertzucker, weil er die Kupferausscheidung auf diesen berechnet, und die U-Zahl beträgt mithin $79 - 74,5 = 4,5\%$, während tatsächlich die doppelte Menge Dextrin vorhanden ist. Die Fabrik büßt also an Trockenstoffen 1% an dem Analysenwert ihres Kunsthonigs nach dem bisher üblichen Verfahren dagegen 5,5%, ein, denn dieser sollte nach Maßgabe ihres Zuckereinwurfs 80% Invertzucker betragen.

Bei einer Umsetzung von 20% Invertzucker ergeben sich 18% Dextrine, mithin $60 + 18 = 78\%$ Trockenstoffe und $60 + \frac{18}{2} = 69\%$.



Verhältnis der durch Gärung erzeugten Mengen Kohlensäure zu den U-Zahlen.

Bild 1.

Gärtafeln. (Tafel 6-9.)

Herstellung des Kunsthonigs				Untersuchung des Kunsthonigs												Unterschied = $^{\circ}\text{Bg}$ \div $^{\circ}\text{GZ}$ = (5) \div (8)			Polarisation			Auf 1000 ccm Maische kommen			„Invertzucker“ im Durchlauf			Polarisation des Durchlaufes			
Behandlung	Zeichen	Dauer der Erhitzung	Refraktometergrade im unverdünnten Zustande	Saccharose durch Inversion nach Clerget und Reduktion						Gesamtzucker = (6) + (7)						Unterschied = $^{\circ}\text{Bg}$ \div $^{\circ}\text{GZ}$ = (5) \div (8)			Polarisation			Auf 1000 ccm Maische kommen			„Invertzucker“ im Durchlauf			Polarisation des Durchlaufes			
	Min.	%	Bg.	%	I	S	GZ	U	0 V.	0 V.	S(Cl)	ecm n	g	g	Tage	g	ccm	Iv g	In g	Iv g	In g	vor der Inversion	nach der (verschärften) Inversion	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)		
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	a) im ursprüngl. Zustande: „Durchlauf“								

Tafel 6. Weißer Kristallzucker

0	L	0	74,85	0	74,81	74,81	0,04	+57,4	-9,75	74,78	0	100	17	4	2000	0	0	0	0		
Je 500 g Zucker + 167 g Leitungswasser gekocht d zu 10 cm 0,55 n HCl. nach Ablauf d-r Kochzeit Spalte 5) sofort ge- kühlt und zu 6,7 g aufgefüllt (= 75 % Saccharose)	K	20	76,8	77,9	65,5	11,3	76,8	1,1	-6,9	-9,7	11,55	0,85	100	20	3	2000	3,86	7,12	0,54	-0,5	-0,9
	J	40	75,8	78,2	73,2	3,0	76,2	2,0	-16,2	-9,4	2,4	0,45	100	20	3	2000	5,88	10,28	0,57	-0,9	-1,5
	H	60	76,8	78,0	71,6	4,2	75,8	2,2	-14,0	-9,3	4,2	0,65	100	20	3	2000	6,69	11,53	0,58	-0,9	-1,8
	R	100	76,6	77,9	71,15	3,9	75,05	2,85	-13,0	-8,4	2,8	1,1	100	20	3	2000	8,66	13,76	0,63	-1,3	-1,8

Tafel 7. Eingedickter Kandisstürzel

2) Bei dem Eindicken in der Fabrik halb invertiert	S	0 ⁰)	80,1	80,5	41,9	36,7	78,6	1,9	+18,05	-10,2	37,1	0,25	150	20	4	1000	4,865	7,035	0,69	-2,1	-2,45
	O	10	81,3	82,5	76,1	3,3	79,4	3,1	-14,8	-9,0	3,1	0,9	150	20	4	1000	5,22	9,63	0,54	-1,5	-2,35
Je 625 g Stürzel = 500 g Zucker mit 10 cm 0,575 n HCl gekocht, dann sofort gekühlt und wieder zu 625 g aufgefüllt.	N	20	81,1	81,5	71,65	4,2	75,85	5,65	-10,2	-7,0	3,65	1,8	150	20	4	1000	7,50	15,54	0,48	-1,2	-3,5
	P	30	80,3	80,4	69,3	4,0	73,3	7,1	-8,1	-5,9	3,55	1,4	150	20	4	1000	9,78	19,56	0,50	-1,1	-4,4

Tafel 8. Kandisatürzel (nicht eingedickt)

Reiner Stürzel		Std.	0	68,20	0,02	68,5	68,52	—	+52,75	-8,7	68,45	167,0	20	7	47,8	970	0,48	0,63	0,76	-0,1																																			
Z 1 a	1	68,9	70,38	68,05	1,23	69,28	1,10	-15,5	-8,1	0,68	162,4	20	6	41,3	990	7,62	10,37	0,735	-3,2	-3,3																																			
Z 1 b	2	69,9	70,59	67,80	1,47	69,27	1,32	-15,2	-8,3	1,36	166,4	20	6	40,2	1000	7,55	11,53	0,655	-2,8	-3,5																																			
„Stürzel von 45° Bg. mit 0,88% HCl bei 94—91° invertiert.“ (Nicht zum An- fangsgewicht auf- geführt)		Z 1 c	3	70,6	71,93	69,05	1,79	70,84	1,09	-14,9	-7,75	0,58	Z 1 d	4	71,4	72,43	67,80	1,71	69,51	2,92	-13,7	-7,4	1,07	Z 1 e	5	71,6	72,88	67,00	1,47	68,47	4,41	—	-6,3	—	Z 1 f	6	72,6	72,65	64,20	2,18	66,98	6,27	-9,65	-5,5	1,81	167,0	20	6	37,7	1020	7,26	13,89	0,52	-1,1	-3,0

Tafel 9. Eingedickter Kandisstürzel

Gärungsrückstände

b) im eingedickten Zustande: „Sirup“												Verhältniszahlen											
Eingedickte Menge des Durchlaufes ccm	Menge des eingedickten Sirups ccm	Dichte des Sirups		Asche des Sirups		„Invertzucker“ im Sirup im Durchlauf nach der Inversion (29)		Organische Trockenstoffe im Sirup vor der Inversion (27)		Organische Trockenstoffe von den nicht vergär-baren Stoffen auf 100 g „Zucker“ auf die ganze Durchlaufmenge umgerechnet	U O : H 100 Bg.	„Invertzucker“ auf 100 g „Zucker“ im Durchlauf		„Invertzucker“ auf 100 g „Zucker“ im Sirup		Reduktionsvermögen der unvergänglichen Stoffe im Verhältnis zu Invertzucker I		Verhältnis des „Invertzuckers“ im Durchlauf zur U-Zahl					
		Iv g	In g	lv In Bg.	%	Iv g	In g	lv In Bg.	%			vor der Inversion, nach Spalte (19)	nach der (verschärften) Inversion, nach Spalte (20)	vor der Inversion, nach Spalte (29)	nach der (verschärften) Inversion, nach Spalte (30)	vor der Inversion (35) (33)	nach der (verschärften) Inversion (36) (33)	vor der Inversion (37) (33)	nach der (verschärften) Inversion (38) (33)	(35) Bg. 100	(36) Bg. 10		
(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)			

von Dr. Schramm & Schaeffer, Stettin.

2000	130	11,85	2,94	5,97	0	0	0	[H=4,78] ¹⁾	—	—	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
2000	130	17,25	2,61	12,03	3,86	7,18	0,54	8,4	3,62	0,40	1,93	3,56	1,93	3,59	0,53	0,98	0,53	0,99	1,36	2,52		
2000	180	19,60	2,41	14,80	6,17	10,27	0,60	10,4	5,62	0,47	2,94	5,14	3,08	5,14	0,52	0,91	0,55	0,91	1,15	2,01		
2000	130	21,20	2,83	15,54	6,80	11,33	0,60	11,0	6,22	0,47	3,34	5,76	3,40	5,66	0,54	0,93	0,55	0,91	1,18	2,04		
2000	185	22,25	2,42	17,40	8,52	13,60	0,63	12,8	8,02	0,47	4,83	6,88	4,26	6,80	0,54	0,86	0,53	0,85	1,18	1,88		

¹⁾ 17 g Hefe ergaben 4,06 g O. Tr., mithin 20 g = 4,78 g O. Tr.

von der Zuckerraffinerie Tangermünde.

								H = 4,8 ²⁾														
700	100	12,04	1,556	8,93	4,75	6,95	0,68	8,9	4,1	0,57	3,24	4,69	3,16	4,63	0,79	1,14	0,77	1,18	1,37	1,98		
750	100	16,4	1,550	13,29	5,34	10,00	0,58	12,6	7,8	0,48	3,48	6,41	3,56	6,67	0,45	0,82	0,46	0,85	0,93	1,71		
750	100	22,05	1,432	19,19	8,05	15,30	0,58	18,65	13,85	0,50	5,00	10,36	5,86	10,20	0,36	0,75	0,39	0,74	0,72	1,49		
750	100	26,6	1,778	23,04	9,93	18,20	0,54	22,8	18,0	0,49	6,51	13,03	6,61	12,12	0,36	0,72	0,37	0,67	0,74	1,48		

²⁾ Übernommen aus Tafel 6.

von der Zuckerraffinerie Tangermünde.

818	100	8,3	1,630	5,04	0,58	0,68	0,85	H = 3,70	—	—	0,29	0,38	0,35	0,41	—	—	—	—	—	—	—	—
875	100	17,7	1,602	14,50	6,98	9,65	0,72	10,83	7,18	0,26	4,70	6,89	4,30	5,94	0,66	0,90	0,60	0,83	2,52	3,42		
875	100	20,2	1,622	16,96	6,72	10,32	0,65	12,61	8,91	0,45	4,54	6,94	4,04	6,20	0,51	0,78	0,45	0,70	1,12	1,72		
905	100	26,4	1,592	23,22	6,44	12,64	0,51	17,46	13,76	0,61	4,35	8,80	3,86	7,57	0,32	0,60	0,28	0,55	0,50	0,96		

von der Zuckerraffinerie Tangermünde.

								H = 5,0 ³⁾														
930	100	19,50	1,522	16,46	3,95	9,34	0,42	16,14	11,14	0,66	8,42	7,54	3,18	7,51	0,31	0,68	0,29	0,67	0,47	1,03		
905	100	25,00	1,442	22,12	4,85	13,10	0,37	22,38	17,38	0,78	4,39	10,26	3,93	10,60	0,25	0,59	0,23	0,61	0,85	0,81		
920	100	30,54	1,296	27,95	6,40	16,85	0,38	29,05	24,05	0,77	5,80	12,89	5,22	13,71	0,24	0,54	0,22	0,57	0,81	0,69		
								H = 5,1 ³⁾														
816	100	19,28	1,170	16,94	4,15	10,84	0,38	18,0	12,9	0,68	3,59	8,70	3,40	8,89	0,28	0,67	0,26	0,69	0,41	0,99		
786	100	25,10	1,274	22,55	5,75	12,80	0,45	25,6	20,5	0,78	4,64	(8,86)	4,74	10,55	0,28	(0,43)	0,23	0,52	0,31	(0,60)		
857	100	30,00	1,254	27,49	6,65	15,88	0,42	30,0	24,9	0,77	5,83	12,38	5,50	13,14	0,23	0,50	0,22	0,53	0,30	0,64		

³⁾ Umgerechnet aus Tafel 8.

Invertzucker in der Untersuchung, also eine U-Zahl von 9, gleich der Hälfte des wirklichen Dextringehaltes, usw.

Betragt das Reduktionsvermögen der Dextrine nur ein Drittel desjenigen von Invertzucker, so zeigt der zuerst erwähnte Kunsthonig bei 79% Trockenmasse $70 + \frac{9}{3} = 73\%$ Analysenzucker an, und die U-Zahl ergibt sich zu 6 bei 9% Dextrinen usw.

In den drei Beispielen ist jedoch auf das Vorhandensein von „Saccharose“ in den Kunsthonigen nicht Rücksicht genommen. Diese Zuckerart ist nach meiner wohl begründeten Überzeugung — wie ich schon im Abschnitt II auseinandergesetzt habe — in normalen und überinvertierten technischen Invertzuckern überhaupt nicht vorhanden, sie wird nur dadurch vorgetäuscht, daß die Dextrine, wenn auch schwieriger als Saccharose, bei der Behandlung nach Clerget in verdünnter Lösung einer Inversion unterliegen, die wahrscheinlich zu den Monosens zurückführt. Warum diese Inversion stets nur innerhalb ganz enger Grenzen (etwa 1,5 - 3,5%) schwankt, ohne daß auch dabei ein Zusammenhang mit dem Wechsel der U-Zahlen zu erkennen ist — darüber vermag ich noch keine beschränkte Ansicht zu äußern. Jedenfalls steht fest, daß die Invertierbarkeit der Dextrine damit noch keineswegs ihr Ende erreicht hat, vielmehr durch ein besonderes Verfahren, die von mir in einer anderen Abhandlung⁴⁾ beschriebene „Dextrin-Inversion“, bis zur Höhe der Ballinggrade und selbst noch bis zu 0,5% über deren Betrag hinaus emporgetrieben werden kann. Hiernach sind also die Dextrine des Kunsthonigs zum größten Teil in Monosens zurückzuwandeln, aber bei der üblichen Inversion nach Clerget gelingt dies nur zu einem engbegrenzten und daher bei hohen U-Zahlen nur kleinen Anteil. Ob es sich hier um eine lediglich unvollständige Wirkung oder um den Eintritt eines Gleichgewichtes zwischen Abbau und Aufbau handelt, bliebe noch zu erforschen, um das Bild dieser merkwürdigen Vorgänge zu vervollständigen, deren Verwickeltheit uns nur schwer zu einer klaren Anschauung kommen läßt und die Analytiker bisher auf Irrwege geführt hat.

Es erhebt wohl hieraus, daß die U-Zahlen nicht allein durch den Anteil von Reduktionsvermögen der Dextrine, der bereits in dem „Invertzucker“ der Analysen enthalten ist, sondern weiterhin auch noch durch die Hinzurechnung der „Saccharose“ zu dem „Invertzucker“ in ungerechtfertigter Weise herabgedrückt werden — ungerechtfertigt in dem Sinne, wenn man die U-Zahlen als einen Ausdruck für den Dextringehalt der Kunsthonige ansehen will. Freilich wäre weder der Wissenschaft noch der Technik ein erheblich besserer Dienst damit geleistet, wenn man als „U-Zahlen“ die Unterschiede zwischen dem Trockengehalt und dem „Invertzucker“ (statt dem „Gesamtzucker“) bezeichnen wollte, wie aus dem bereits Gesprochenen hervorgeht, aber ein wenig mehr Klarheit würde dieses Vorgehen denn doch schaffen. Jedenfalls darf nicht aus den Augen gelassen werden, daß die bisher üblichen Angaben über die Zusammensetzung der Kunsthonige und ähnlicher Stoffgemische (auch der Bienenhonige) als mehr oder weniger gröblich unzutreffend anzusehen sind.

Ein normaler Kunsthonig erreicht nicht selten eine U-Zahl von 4-5. Nimmt man an, daß die Reduktionskraft der Dextrine die Hälfte oder ein Drittel derjenigen des Invertzuckers beträgt, so würde er also dann schon nach Maßgabe der bisher üblichen Analyseaufstellung 8-15% unvergärbare Bestandteile enthalten. Diese Berechnung ist vielleicht geeignet, ein ungünstiges Vorurteil gegen derartige Kunsthonige zu erzeugen. Man muß aber bedenken, daß nach dieser Feststellung allein noch nichts über den Wert oder Unwert eines solchen Erzeugnisses entschieden werden kann. Es kommt ganz darauf an, wie die Kondensationsstoffe die Einwirkung des Kunsthonigs als Nahrungsmittel beeinflussen, und insbesondere, wie sie sich bei der Verdauung verhalten, denn der Hauptwert wird selbstverständlich in dem Gehalt an Kohlehydraten, die das Fett des üblichen Brotaufstriches zu ersetzen vermögen, in deren leichter Verdaulichkeit, und erst in zweiter Linie in den äußeren Eigenschaften, gutem Geschmack, Geruch, Streichfähigkeit usw. zu suchen sein. Nur wenn die Kondensationsstoffe den inneren und äußeren Wert beeinträchtigen, z. B. schwer verdaulich sind, Beigeschmack erzeugen, die Festigkeit stark herabsetzen u. dgl., kann ihre Vormehrung, selbst in mäßigen Grenzen, als nachteilig angesehen werden. Doch wird hierüber später noch zu sprechen sein.

Besondere Aufmerksamkeit war der Frage zu widmen, ob die unvergärbaren Stoffe das Eindampfen der Maischen bis zur Sirupdicke ohne Veränderung zu überstehen vermöchten. Der Alkohol mußte selbstverständlich entfernt werden, bevor man den Gehalt an nichtflüchtigem Gärückstand aus den Ballinggraden erkennen konnte. Auch war die Eindickung schon deshalb notwendig, um den Rückstand vor Zersetzung durch Schimmelpilze und Bakterien zu bewahren und ihn bis zur späteren Benutzung zu „Dextrinärgerungen“ haltbar zu machen. Die zur Unterstützung der Gärung zugesetzte Schwefelsäure sowie die während des Verlaufes gebildeten organischen Säuren wurden bei den anfänglichen Versuchsreihen mit Bariumcarbonat abgestumpft, doch erwies sich dies für die erwähnten verschärften Gärungen mit „Dextrinhefe“ als nachteilig, da lösliche Bariumsalze in größerer Menge entstanden und als Gifte wirkten. Auch beeinflußt das Barium durch sein hohes Atomgewicht die Berechnungen so ungünstig, daß durch diesen Mißgriff mehrere Versuchsreihen unbrauchbar

⁴⁾ „Chem.-Ztg.“, 1921, S. 685.

geworden waren. Die Abstumpfung gesah weiterhin mittels Schlemmkreide und erwies sich in dieser Form als zweckmäßig. Die Gärtafeln zeigen in den Spalten (19) und (29), wie wenig das Reduktionsvermögen der Gärungsrückstände sich durch das Eindampfen veränderte; etwaige Unterschiede lassen sich durchweg auf die naturgemäß beschränkte Genauigkeit dieser Ermittlungen zurückführen.

Ergibt sich hiernach schon eine bemerkenswerte Haltbarkeit der Dextrine, so wird diese ferner noch durch eine besonders hinzugefügte Prüfung bestätigt, ob das Eindampfen auf den Kondensationsgrad Einfluß ausübt. Dies suchte ich dadurch zu erproben, daß die Gärungsrückstände einer „verschärften Inversion“ unterworfen wurden, die in einer halbstündigen Erhitzung der passend verdünnten Lösung unter Zusatz von Salzsäure besteht. Aus diesem Verfahren habe ich später die sogenannte „Dextrin-Inversion“ entwickelt, mit deren Hilfe die gesamten Dextrine wieder in Monosens übergeführt werden können. Dies erfordert jedoch eine stundenlange Einwirkung⁵⁾, während ich mich hier absichtlich mit einer nur halbstündigen begnügte, um bei der unvollständigen Durchführung auf den Widerstand schließen zu können, den die jeweilig vorliegenden Dextrine der Überführung in Monosens entgegensezten. Denn bekanntlich ist die Umwandelbarkeit recht wechselnd, je nach der Natur und Herkunft der verschiedenen Dextrine, und so sollte hier in einfacher Weise ein Merkmal gefunden werden, einmal dafür, ob die Art der Gärungsrückstände in den verschiedenen Reihen erheblich wechselte, und weiter in dem Sinne, ob die Natur der Dextrine sich während des Eindampfens der vergorenen Maischen veränderte.

In der letzteren Richtung ergaben sich, wie man bei einer Vergleichung der Spalten (21) und (31) der großen Gärtafeln finnt, keine erheblichen Unterschiede. Wir haben es also mit Dextrinen zu tun, die in neutraler Lösung stundenlange Erhitzung auf dem Wasserbade, auch in Gegenwart verdünnter Alkohols vertragen, ohne sich in ihrem Kondensationsgrade zu verändern, den sie einmal bei der Herstellung des Kunsthonigs angenommen haben, denn sonst würde sich auch wahrscheinlich ihre Invertierbarkeit merklich geändert haben.

Anders verhält es sich dagegen mit der Schnelligkeit der Inversion in den verschiedenen Versuchsreihen. Die Zahlen, welche das Verhältnis der Reduktionskraft vor und nach der halbstündigen Behandlung mit stark verdünnter Salzsäure angeben, wechseln nicht allein von Reihe zu Reihe erheblich, nämlich zwischen 0,37 und 0,85, sondern auch zuweilen zwischen den einzelnen Gliedern derselben Reihe, besonders auffallend in der Tafel 8 (Z 1), die auch noch weitere unten zu erwähnende Eigentümlichkeiten zeigt. Dies scheint mir anzudeuten, daß in den Gärückständen mehrere Dextrine von verschiedener Inversionsfähigkeit und verschiedenem Kondensationsgrade vorliegen. Es fällt wohl nicht schwer, anzunehmen, daß die Säure je nach ihrer Menge, dem Grade und der Dauer der Erhitzung, und ganz besonders, wie es scheint, nach dem Wassergehalt der Masse, verschiedene Dextrine erzeugt. In dieser Hinsicht erscheint es mir recht bezeichnend, daß die stark eingedickten Sirupe der Tafel 9 (Reihen Z 2 und Z 3) leichter invertierbare Gärungsrückstände lieferten als die wasserreicherer der Tafel 8 (Reihe Z 1), während die in der Mitte zwischen beiden stehenden der Tafel 6 auch mittlere Verhältniszahlen aufweisen, wie folgende Zusammenstellung mit größerer Bequemlichkeit erkennen läßt:

Tafel 10. Zusammenhang zwischen dem Trockengehalt der Kunsthonige und der Invertierbarkeit ihrer Dextrine.

Tafel	Reihe	°Bg.	Iv	
			im „Durchlauf“ Spalte (21)	im „Sirup“ Spalte (31)
9	Z 2 b	82,8	0,45	0,42
	d	82,4	0,43	0,37
	f	81,8	0,45	0,38
9	Z 3 b	81,2	0,41	0,38
	d	80,9	(0,52)	0,45
	f	80,5	0,47	0,42
7	S	80,5	0,69	0,68
	O	82,5	0,54	0,53
	N	81,5	0,48	0,53
	P	80,4	0,50	0,54
	K	77,9	0,54	0,54
6	I	78,2	0,57	0,60
	H	78,0	0,58	0,60
	R	77,9	0,63	0,63
	Z 1 b	70,6	0,74	0,72
8	d	72,4	0,66	0,65
	f	72,7	0,52	0,51

Was die zu den Vergärungen verwendete Hefe betrifft, so wurde sie stets frisch der Brennerei des Instituts für Gärungsgewerbe in

⁵⁾ Siehe als Beispiel für die Dextrin-Inversionen die Spalten (13) bis (19) in der Tafel 3.

Berlin entnommen⁸). Leider mußte jedoch während der mehrmonatigen Dauer meiner Versuche die Kasse gewechselt werden, so daß die Einheitlichkeit nicht gewahrt blieb. Von nachteiliger Bedeutung ist dies aber nicht gewesen, wie ein Überblick über die Gesamtergebnisse ohne Zweifel erkennen läßt; nur hätten vielleicht die Mengen von organischen Stoffen, welche die Hefe bei reiner Zuckervergärung in die Flüssigkeit entläßt, sonst besser übereingestimmt, und dies würde auch wohl günstig auf die Werte $\frac{U}{O : H}$ zurückgewirkt haben, über die noch zu sprechen sein wird.

(Fortsetzung folgt.)

Aus Vereinen und Versammlungen.

Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaften, der Medizin und der Technik am Niederrhein.

Im Jahre 1921 wurden folgende Vorträge gehalten:

23. Sitzung Düsseldorf, 8. Januar. Vorsitz W. Haberling, Koblenz. Herr Clemens Hüskötter, Düsseldorf: Besprechung und Vorlage der mittelhochdeutschen (Pfeiffer 1842) und neuhochdeutschen (Schulz 1897) Ausgabe des „Buches der Natur“ (um 1350) von Konrad v. Megenberg. Herr Wilh. Haberling, Koblenz: Die Bildnisse des Ambroise Paré. Herr Paul Diergart, Bonn: Leibniz im Laboratorium. Herr Herbert Dickmann, Düsseldorf: Friedrich Krupp und seine Beziehungen zum Verein. z. Beförd. d. Gwerbefleißes.

24. Sitzung Düsseldorf, 19. Februar. Vorsitz Otto Vogel, Düsseldorf. Herr Paul Diergart, Bonn: Die neue Ibn-Batūta-Ausgabe. Herr Johs. Herting, Galkhausen: Rheinische Irrenversorgung 1804 bis 1822. Herr Georg Aulmann, Düsseldorf: Meine neue Rekonstruktion vom Mammut. Herr Wilh. Haberling, Koblenz: Der ärztliche Stand im alten Indien. Herr Paul Diergart, Bonn: Bei den altbabylonischen Antimonmetallgiessern, ein Ausblick.

25. Sitzung Düsseldorf, 12. März. Vorsitz Paul Diergart, Bonn. Herr Paul Diergart: Die „History of the inductive Sciences etc.“ von Wm. Whewell 1840 und Dannemanns großes vierbändiges Werk „Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung“ 1920/22. Herr Richard Hennig, Düsseldorf: Flugdrachen und Warmluftballone von etwa 100–1650 n. Chr. Herr Paul Diergart, Bonn: Der Beginn der Titanforschung mit einer Untersuchung und Verkennung von Titanwürfeln um 1755.

26. Sitzung Bonn, 28. Juni. Vorsitz Paul Diergart, Bonn. Herr Josef Hopmann, Bonn: Argelanders großer Himmelsatlas (Bonn 1850 bis 1860), eine Grundlage der heutigen Astronomie. Herr Karl Schmitz, Bonn: Die Medizin in der Jobsiade. Herr Leo Spitzer, Bonn: Der realistische Gedanke in der neueren Philologie.

27. Sitzung Leverkusen, 1. Juli. Vorsitz W. Haberling, Koblenz. Herr Paul Diergart, Bonn: Weiland Alexander Bauer in Wien zu Ehren. Herr Reiner Müller, Köln: Der erste Entdecker eines Krankheitsbazzillus Dr. med. Alois Pollender in Wipperfürth 1849. Herr Wilh. Haberling, Koblenz: Die Entdeckung der Kochprobe des Harns auf Eiweiß.

28. Sitzung Bonn, 5. Juli. Vorsitz Paul Diergart, Bonn. Herr Diergart: † Edw. Imm. Hjelt als Chemiehistoriker. Herr Hans Oppermann, Bonn: Naturwissenschaftlich-Technisches bei den ältesten griechischen Philosophen.

29. Sitzung Düsseldorf, 5. November. Gedächtnisfeier für Rudolf Virchow. Vorsitz Otto Pankow, Düsseldorf. Herr Wilh. Haberling, Koblenz: Virchows Leben. Herr Herm. Beitzke, Düsseldorf: Virchow als Naturforscher. Herr Herm. Schröder, Düsseldorf: Vorlage großer Virchow-Literatur.

30. Sitzung Bonn, 8. November. Vorsitz Paul Diergart, Bonn. Herr Paul Diergart: Weiland Hermann Stadlers Bedeutung für die Geschichte der Naturwissenschaften. Herr Reinhard Brauns, Bonn: Der Feinbau der Kristalle von Haüy bis v. Laue. Herr Wilh. Haberling, Koblenz: Die Darstellung von Krankheiten im Laufe der Jahrtausende.

31. Sitzung Köln, 9. Dezember. Vorsitz Paul Diergart, Bonn. Herr Eugen Czaplewski, Köln: Das Museum für Volkshygiene der Stadt Köln, seine Entstehung, Entwicklung und Bedeutung, anschließend Besichtigung.

32. Sitzung Bonn, 11. Dezember. Vorsitz Paul Diergart, Bonn. Herr Wilhelm Neuß, Bonn: Der Zusammenhang zwischen Technik und künstlerischer Vollendung in der Entwicklung von Glasmalerei und Mosaik, mit Führung durch die diesbezügliche Ausstellung.

33. Sitzung Bonn, 13. Dezember. Vorsitz Paul Diergart, Bonn. Herr Gustav-Adolf Walter, Köln: Die Geschichte der rheinischen Bleifarbenindustrie.

⁸ In dem dortigen Laboratorium des Herrn Prof. W. Henneberg ist auch ein Teil der Gärungsversuche (namentlich die in größerem Maßstab ausgeführten und die später zu schildernden Dextringärungen) ausgeführt worden, und ich benutze gern die Gelegenheit, auch hier meinen Dank für freundliches Entgegenkommen sowie die bereitwillige, eigens für meine Versuche häufiger ausgeführte Herstellung der Reinzuchten von Dextrinhefen auszudrücken.

34. Sitzung Bonn, 17. Dezember. Vorsitz Johs. Sobotta, Bonn. Herr Reinhard Hofschlaeger, Kreisfeld: Ursprungsprobleme aus der prähistorischen Chirurgie.

Die „Berichte“ der zurzeit aus über 600 Mitgliedern bestehenden Gesellschaft f. Gesch. d. Naturw. d. Med. u. d. Technik am Niederrhein — über 350 Mitglieder in Bonn — erscheinen in den von der „Deutschen Ges. f. Gesch. d. Med. u. d. Naturw.“ seit 1901 herausgegebenen und vortrefflichen „Mitt. z. Gesch. d. M. d. u. d. Naturw.“ in Gestalt von Vortragsauszügen (Verlag L. Voss, Leipzig). Auch in der jeweiligen Fachpresse, sowie in der „Kölnerischen Zeitung“, der „Bonner Ztg.“ und der „Düsseldorfer Ztg.“ sind teilweise sehr eingehende Auszüge abgedruckt worden. Die „Ges. f. Gesch. d. Naturw. am Niederrhein“ besteht seit Januar 1912 und hat in den ersten zehn Jahren ihres Wirkens, von denen 5½ Jahre hindurch infolge des Krieges und seiner Folgen, besonders für das Rheinland, keine Sitzungen stattgefunden haben, im ganzen 123 fachgeschichtliche Vorträge und Mitteilungen in Düsseldorf, Bonn, Köln, Krefeld, Essen und Leverkusen veranstaltet, worüber das Nähere in zwölf Berichten in den obengenannten „Mitt. z. Gesch. d. Med. u. d. Naturw.“ eingesehen werden kann.

Verein deutscher Chemiker.

Dr. Johann Feigl †.

Am 20. Dezember 1921 starb nach längerer Krankheit der Vorsteher der chemischen Abteilung am allgemeinen Krankenhaus, Hamburg-Barmbeck, Dr. Johann Feigl. Mit ihm verliert die Biochemie einen ihrer eifrigsten und erfolgreichsten Forscher, die Hamburger Gelehrtenwelt eins ihrer bedeutendsten Mitglieder. Dr. Feigl studierte in Freiburg, Göttingen, Kiel und Berlin Chemie und promovierte 1907 in Berlin. Er war dann Assistent bei Thierfelder, um 1909 als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter an das unter Leitung von Prof. Dunbar stehende staatliche Hygienische Institut in Hamburg, an dem er sich vorwiegend mit Fragen der Abwasserreinigung und der Elbverunreinigungen befaßte, überzusiedeln. Als 1913 das neue große Barmbecker Krankenhaus errichtet wurde, übertrug man ihm die Leitung der chemischen Abteilung. Hier entwickelte er eine emsige und ertragreiche wissenschaftliche Tätigkeit auf Grund des ihm in überreichlicher Weise am Krankenhaus zur Verfügung stehenden Materials. Seine Arbeiten sind zum größten Teil in der „Biochemischen Zeitschrift“, deren ständiger Mitarbeiter er war, veröffentlicht. Für das Abderhaldensche Handbuch hat er ebenfalls eine Reihe umfangreicher Beiträge beigesteuert.

Dr. C. R. Platzmann.

Vorstände der Bezirksvereine im Jahre 1922.

Bezirksverein Bayern.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Henrich, Erlangen.
Stellvertreter: Dr. Phil. Schumann, München.
Schriftführer: Dr. R. König, Nürnberg.
Stellvertreter: Dr. Th. Engelhardt, Nürnberg.
Kassenwart: Dr. H. Hofmann, Nürnberg.
Beisitzer: Prof. Dr. M. Busch, Erlangen; Dr. L. Landsberg, Nürnberg; Prof. Häusler, Nürnberg; Direktor H. Schlegel, Nürnberg.
Vertreter im Vorstandsrat: Prof. Dr. F. Henrich.
Stellvertreter im Vorstandsrat: Dr. L. Landsberg.

Bezirksverein Bremen.

Vorsitzender: Direktor Dr. P. Spieß, Bremen.
Schriftführer: Betriebschemiker Karl Siemsen, Hemelingen.
Kassenwart: Dr. Zirkel, Hemelingen.
Vertreter im Vorstandsrat: Direktor Dr. P. Spieß.
Stellvertreter im Vorstandsrat: Dr. V. Schwarzkopf.

Bezirksverein Frankfurt.

Vorsitzender: Prof. Dr. J. von Braun, Frankfurt/Main.
Stellvertreter: Prof. Dr. E. Ebler, München; Dr. A. Heß, Höchst/Main.
Schriftführer: Dr. F. Hahn, Frankfurt/Main; Dr. H. Willeke, Frankfurt/Main.
Kassenwart: Dr. H. Thron, Frankfurt/Main.
Beisitzer: Dr. Wense, Nied; Regierungsrat von der Becke, Frankfurt/Main.
Vertreter im Vorstandsrat: Prof. Dr. J. von Braun.
Stellvertreter im Vorstandsrat: Dr. F. Hahn.

Bezirksverein Hamburg.

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Rabe, Hamburg.
Stellvertreter: Dr. P. Flemming, Hamburg.
Schriftführer: Dr. R. Bünz, Hamburg.
Stellvertreter: Dr. H. Franzen, Hamburg.
Kassenwart: Dr. K. Bode, Hamburg.
Vertreter im Vorstandsrat: Dr. P. Rabe.
Stellvertreter im Vorstandsrat: Dr. P. Flemming.