

XI.

Ueber die Einwirkung organischer Säuren auf die Stärkeumwandlung durch den Speichel¹⁾.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts zu Berlin.)

Von Dr. O. John in Berlin.

Bei seinen Versuchen über die Anwendbarkeit des Saccharins hatte Professor E. Salkowski²⁾ auch die Verdauung des Amylum unter dem Einflusse dieses Stoffes geprüft und war dabei zu dem Resultat gelangt, dass das Saccharin sowohl in concentrirter, als auch in fünfach verdünnter Lösung die Einwirkung des Speichel-fermentes auf Amylum vollständig aufhebt. Diese Wirkung sah er lediglich als Säurewirkung an, weil sie vollständig verschwindet, sobald man die Mischungen neutralisiert. Um diese seine Annahme noch mehr zu stützen, stellte er einige Versuche an, um zu zeigen, dass auch organische Säuren eine hemmende, bzw. verzögernde Wirkung auf die Speichelverdauung ausübten, eine Thatsache, die bei Salzsäure von zahlreichen Beobachtern festgestellt ist. Er wählte zu diesen Untersuchungen Essigsäure als diejenige Säure, welche am häufigsten in der menschlichen Haushaltung angewendet wird und Weinsäure, weil diese reichlich im Wein vorhanden ist. Es ergab sich 1) dass auch organische Säuren hemmend wirken; 2) dass die hemmende Wirkung eine sehr verschiedene ist, dass Weinsäure stärker hemmt, als Essigsäure, obgleich die Acidität einer 1 prozentigen Essigsäurelösung grösser ist, wie die einer 1 prozentigen Weinsäurelösung.

Die genauere Verfolgung dieser Verhältnisse wurde dann auf Anregung von Prof. Salkowski von mir in Angriff genommen.

Bei den Versuchsreihen, die ich angestellt habe, kam es mir in erster Linie darauf an, zu sehen, 1) in welcher Concentration die betreffende Säure anfing, die Umwandlung des Amy-

¹⁾ Nach der Inaugural-Dissertation des Verfassers.

²⁾ Dieses Archiv Bd. 105 S. 48 und Bd. 120 S. 343.

lum in Maltose durch Speichel zu hindern, und 2) in welcher Stärke sie völlig hemmend einwirkte. Zu diesen stets mit mehreren Säuren angestellten Untersuchungen wurden Reagenzgläser mit 10 ccm einer 1 prozentigen Stärkekleisterlösung beschickt, dieser dann 1 ccm Säure und 1 ccm gemischten Speichels zugesetzt.

Zur Bereitung des Kleisters wurde 1 g Kartoffelstärke genommen, mit 100 ccm destillirten Wassers versetzt und unter beständigem Umrühren bis zum Sieden erhitzt. Ein Durchsichtigwerden der Flüssigkeit zeigte den vollendeten Hydratationsprozess an. Alsdann wurde die Lösung auf 100 ccm ergänzt und auf die Abwesenheit von Zucker geprüft. Der Speichel wurde nach der Angabe von Hoppe-Seyler dadurch gewonnen, dass der Mund offen nach abwärts über ein Glas gehalten und das Schlingen einige Zeit vermieden wurde. Es stellte sich dann bald ein Gefühl von Trockenheit im Rachen ein und der Speichel floss dann aus dem Munde aus, bald in klar herabfallenden Tropfen, bald in Tropfen, die lange schleimige Fäden nach sich zogen. Da sich die beiden im Glase enthaltenen Flüssigkeiten nicht gleich mischten, so wurde der Inhalt sofort und bei jeder Entnahme tüchtig umgeschüttelt. Den Speichel dadurch zu gewinnen, dass man aromatische oder scharfe Stoffe kaut oder den Mund mit Aetherdampf vollnimmt, ist schon deshalb verwerflich, weil fremde Stoffe in den Speichel kommen können. Der so gewonnene Mundsaft wurde ebenfalls jedesmal auf Zucker untersucht.

Die Gesamtmischung von Kleister, Säure und Speichel wurde im Wasserbade auf einer Temperatur von 30—40° C. erhalten — es ist dies derjenige Wärmegrad, bei dem das Enzym am wirksamsten ist — und es wurden ihr von Zeit zu Zeit Proben entnommen, die mit Jodlösung auf ihren Gehalt an Amylum geprüft wurden.

Wenn man auf eine Kleisterlösung Speichel einwirken lässt und die in gleichmässigen Zeiträumen mit der Pipette entnommenen Portionen mit Jod versetzt, so zeigt sich Folgendes: Die prachtvoll tiefblaue Färbung, die Amylum mit Jod giebt, weicht bald einer violetten Nüance; auf diese folgt dann eine braunrothe, rothe, gelbrothe Verfärbung und nach sehr kurzer Zeit — bei der von mir angewandten Mischung nach höchstens $2\frac{1}{2}$ Minuten — lässt sich mit Jod keine Verfärbung mehr erzeugen. Diese Farbenreaction hängt auf's Engste mit der Natur der bei dem Umwandlungsprozess entstehenden Stoffe zusammen.

Das erste Umwandlungsproduct ist die lösliche Stärke, Amylogen oder Amidulin genannt; sie giebt ebenso wie die rohe oder gequollte Stärke mit Jod schöne dunkelblaue Färbung. Von der Reihe der Dextrine tritt zuerst dasjenige auf, das durch Jod roth gefärbt wird, daher auch von Brücke als Erythrodextrin bezeichnet. Die dann im Verlaufe der Stärkeumsetzung folgenden Dextrine mit kleinerer Moleculargrösse, auch Achroodextrine genannt, geben ebenso wenig wie Maltose und Dextrose, die Endprodukte des Prozesses, mit Jod irgend welche Verfärbung.

Der Mangel der Färbbarkeit durch Jod ist zwar noch nicht das Zeichen, dass der Umwandlungsprozess vollständig beendigt sei, denn der dauert noch Stunden lang in sehr geringem Maasse fort, aber man kann doch wohl annehmen, dass, wenn bei Zusatz einer Säure von bestimmtem Gehalt die Jodfärbung in derselben kurzen Zeit verschwindet, eine Störung der Speichelwirkung dann nicht eingetreten ist.

Um die Grenze der vollkommenen Hemmung festzustellen, bedurfte es natürlich einer anderen Methode. Es wurden zu diesem Zwecke die Versuchsmischungen während 24 Stunden im Brütöfen, der auf 36—37° C. eingestellt war, digerirt und nach dieser Zeit wurde das vielleicht nur unwirksam gemachte, nicht zerstörte Ferment durch Zusatz von Natronlauge vernichtet und die Mischung dann mit der Fehling'schen Kupferlösung auf Zucker geprüft. Der Zusatz von Natriumhydrat hatte gleichzeitig den Zweck, eine Verminderung der Alkalescenz der Kupferlösung zu vermeiden. Der niedrigste Säureprocentsatz, bei dem die Reduction ausblieb, bezeichnete die Grenze der völligen Hinderung. Bei dieser Reihe von Versuchen wurden, um Fehlerquellen zu vermeiden, die Säuren in den angewendeten Verdünnungen darauf hin untersucht, ob sie schon für sich Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul zu reduciren vermöchten. Bei allen ergab sich ein negatives Resultat.

Von allen fetten Säuren, die in Betracht gezogen wurden, hatten das meiste Interesse für sich die Essigsäure und die Weinsäure als diejenigen, die am meisten in der menschlichen Haushaltung angewendet werden. Es zeigte sich nun sehr bald, dass die Resultate bei derselben Menge der angewandten Säure an den einzelnen Tagen sehr schwankten, wie die Mittheilung der ersten Versuche zeigen wird.

Am 22. November wurden 5 Portionen von je 10 ccm Kleister a) mit 1 ccm einer 1 procentigen, b) einer 0,5 procentigen Weinsäure, c) einer 1 procentigen, d) einer 0,5 procentigen Essigsäure, e) mit 1 ccm destillirten Wassers versetzt. Zu jeder Mischung wurde ausserdem noch 1 ccm Speichel hinzugesetzt. Es ergab sich, dass die Mischung a) nach 24 Stunden sich mit Jod blau färbte, mit Kupferlösung keine Reduction ergab, die Mischung b) wurde blau gefärbt, ergab schwache Reduction, die

Mischung c) nach 24 Stunden blau, Reduction, die Mischung d) rothgelb, Reduction, die Controlmischung e gab nach 1½ Minuten keine Färbung. Die Versuche waren mit ganz frischem Speichel angestellt worden.

Am 25. November.

10 Kleister	10 Kleister	10 Kleister
1 Essigsäure 0,1 pCt.	1 Essigsäure 0,75 pCt.	1 Essigsäure 0,05 pCt.
1 Speichel	1 Speichel	1 Speichel
nach 24 Stunden farblos	nach 24 Stunden farblos,	nach 60 Minuten farblos,
auf Jodzusatz, starke	starke Reduction.	Reduction.
Reduction ¹⁾ .		
10 Kleister	10 Kleister	10 Kleister
1 Essigsäure 0,25 pCt.	1 Essigsäure 0,1 pCt.	1 Essigsäure 0,05 pCt.
1 Speichel	1 Speichel	1 Speichel
1. nach 15 Min. farblos.	1. nach 4 Min. farblos.	1. nach 2 Min. farblos.
2. mit 1 Speichel der	2. nach 3½ Min. farblos.	2. nach 2 Min. farblos.
längere Zeit an der		
Luft gestanden hatte,		
nach 9 Min. farblos.		
3. nach 8 Min. farblos.		
	10 Kleister	
	1 Wasser	
	1 Speichel	
	nach 2 Minuten farblos.	

Am 26. November.

10 Kleister	10 Kleister	10 Kleister
1 Essigsäure 1,5 pCt.	1 Essigsäure 2 pCt.	1 Essigsäure 2,5 pCt.
1 Speichel	1 Speichel	1 Speichel
nach 24 Stunden farblos.	nach 24 Stunden farblos.	nach 24 Stunden braun-
		roth, Reduction.
10 Kleister	10 Kleister	10 Kleister
1 Essigsäure 3 pCt.	1 Essigsäure 3½ pCt.	1 Essigsäure 4 pCt.
1 Speichel	1 Speichel	1 Speichel
nach 24 Stunden dunkel-	nach 24 Stunden dunkel-	nach 24 Stunden blau,
violett, Reduction.	violett, Reduction.	Reduction.
10 Kleister	10 Kleister	
1 Essigsäure 5 pCt.	1 Essigsäure 6 pCt.	
1 Speichel	1 Speichel	
		nach 24 Stunden blau, Reduction.

¹⁾ stets mit der Fehling'schen Lösung beim Erwärmen.

Am 28. November.

Dieselben Resultate, außerdem

10 Kleister	10 Kleister	10 Kleister
1 Essigsäure 7 pCt.	1 Essigsäure 8 pCt.	1 Essigsäure 9 pCt.
1 Speichel	1 Speichel	1 Speichel

nach 24 Stunden blau, Reduction.

Am 3. December.

10 Kleister	10 Kleister	10 Kleister
1 Weinsäure 1 pCt.	1 Weinsäure 0,5 pCt.	1 Weinsäure 0,4 pCt.
1 Speichel	1 Speichel	1 Speichel
nach 24 Stunden blau, keine Reduction.	nach 24 Stunden blau, schwache Reduction.	nach 24 Stunden blau, Reduction.
10 Kleister	10 Kleister	10 Kleister
1 Weinsäure 0,3 pCt.	1 Weinsäure 0,25 pCt.	1 Weinsäure 0,2 pCt.
1 Speichel	1 Speichel	1 Speichel
nach 24 Stunden dunkel- violett, Reduction.	nach 24 Stunden farblos.	1. nach 60 Min. farblos, Reduction. 2. nach 60 Min. farblos, Reduction.
10 Kleister	10 Kleister	10 Kleister
1 Weinsäure 0,15 pCt.	1 Weinsäure 0,1 pCt.	1 Wasser
1 Speichel	1 Speichel	1 Speichel
nach 8 Minuten farblos.	1. nach $2\frac{1}{2}$ Min. farblos, Reduction. 2. nach 2 Min. farblos.	nach $1\frac{3}{4}$ — 2 Minuten farblos.

Aus diesen Versuchen lassen sich als Folgerungen aufstellen:

Der Speichel hat an den verschiedenen Tagen in Folge seiner verschiedenen Zusammensetzung verschiedene Kraft gehabt. Der Speichel vom 22. November, welcher frisch aus dem Munde gelassen, stark mit Schleim vermischt angewandt worden war, wurde durch einen geringeren Säureprocentsatz in seiner diastatischen Kraft beschränkt, als derjenige an den folgenden Tagen, der nach der Hoppe-Seyler'schen Methode gewonnen war und weniger Schleim enthielt. Während mit dem ersten Speichel die Mischung mit 0,5 prozentiger Essigsäure nach 24 Stunden noch Erythrodextrin auf Jodzusatz nachweisen liess, zeigten an den folgenden Tagen die Mischungen mit 2 prozentiger Eissigsäure nach 24 Stunden keine Färbung auf Jodzusatz.

Zweitens: auf frisch dem Munde entnommenen Speichel wirkten die Säuren stärker ein, als auf solchen, der längere Zeit

an freier Luft gestanden hatte. So gab am 25. November das Gemisch mit 0,25 prozentiger Essigsäure bei frischem Speichel erst nach 15 Minuten mit Jod keine Färbung mehr, während das Gemisch mit Speichel, der bereits 1—2 Stunden gestanden hatte, schon nach 8—9 Minuten keine Jodfärbung mehr zeigte. Ich habe daher, um diese bedeutenden Differenzen zu vermeiden, in allen folgenden Versuchen nur Speichel genommen, der schon 1—2 Stunden im Glase gestanden hatte. Die Unterschiede in der Speichelwirkung waren sehr gering, ob er nur seit $\frac{1}{2}$ oder ob er seit 1—2 Stunden den Mund verlassen hatte.

Drittens zeigte sich schon bei diesen Versuchsreihen, dass Weinsäure erheblich stärker wirkte, als Essigsäure.

Die folgenden Versuche habe ich daher in der Weise ange stellt, dass ich zunächst das nöthige Quantum Speichel sammelte, dann die Stärkelösung und die Säuren in den angewandten Verdünnungen herstellte und dann die Digestion begann. Es kamen auch so noch ziemlich beträchtliche Schwankungen in der Wirkung vor, die ihren Grund in verschiedenen Dingen hatten. Erstens ist es unmöglich, einen Kleister von ganz bestimmtem Stärkeprozentgehalt herzustellen. Zweitens ist der Schleimgehalt und die Alkaliescenz der Mundflüssigkeit an den einzelnen Tagen und Tageszeiten verschieden. Ich habe mich allerdings bemüht, den Speichel möglichst bei nüchternem Magen zu derselben Zeit, nehmlich früh 10 Uhr, zu entleeren, doch auch damit liessen sich die Differenzen nicht wegschaffen und es war nöthig, möglichst viel Versuche zu machen, um recht genaue Mittelwerthe zu bekommen.

Es ergaben sich folgende Resultate: Die Essigsäure begann, in Procenten des Zusatzes ausgedrückt, zwischen 0,075 pCt. und 0,12 pCt. hemmend einzuwirken; bei Zusatz einer 2,5prozentigen Säure war nach 24ständigem Digeriren in der Regel noch Erythrodextrin nachzuweisen, bei einem 4prozentigen Säurezusatz nach derselben Zeit noch Stärke; dagegen trat völlige Hinderung erst bei Zusatz einer 25prozentigen Essigsäure ein.

Bei Weinsäure war das Resultat ein völlig anderes. Der Hemmungsanfang lag zwar auch zwischen 0,075 und 0,12 pCt., aber schon bei 0,3 pCt. gab die Mischung nach 24 Stunden mit Jod noch eine dunkelbraunrothe oder auch blaue Färbung und

die völlige Hinderung trat bereits bei Zusatz einer 1,4 prozentigen Weinsäure ein. Wenn man also die Gesammtmenge der Mischung gleich 100 g annimmt und die Säuremengen in Milligrammen ausdrückt, so würde das Hemmungsgebiet der Essigsäure vom Anfang der Hinderung an bis zum Unwirksam machen des Umsetzungsprozesses gerechnet zwischen 7,5 (0,0075 pCt. der Gesammtmischung) und 2500 (2,5 pCt.) liegen, während das der Weinsäure zwischen 7,5 (0,0075 pCt.) und 150 (0,15 pCt.) liegen würde.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Essigsäure und Weinsäure stimmen mit den von Salkowski gefundenen überein.

Da die Essigsäure einbasisch, die Weinsäure zweibasisch ist, so dürfte der Gedanke nahe liegen, dass die Untersuchung von ähnlichen Säuren den Grund dieses bedeutenden Unterschiedes auffinden lassen würde. Von den Säuren nach dem Typus der Essigsäure wurden Versuche mit Ameisensäure, Propionsäure, Butter- und Isobuttersäure und mit Valeriansäure gemacht.

Ameisensäure fing bereits an zu hindern bei Zusatz einer 0,05 prozentigen Lösung, bei Zusatz einer 0,1 prozentigen Säure wurde mit Jod nach 10 Minuten keine Verfärbung mehr hervorgebracht, während bei einem Versuch mit derselben Stärkelösung und demselben Speichel eine ebenso viel prozentige Essigsäure bereits nach $3\frac{1}{2}$ Minuten keine Jodfärbung mehr zeigte. Eine vollkommene Hinderung trat schon bei einer etwa 1,4 prozentigen Säure ein.

Der niedrigste Procentsatz, bei dem die Propionsäure anfing zu wirken, war 0,11 pCt. Die Jodfärbung verschwand bei 0,2 pCt. nach 6—7 Minuten, bei 0,3 pCt. nach 15—20 Min., bei 0,5 pCt. nach 20—25 Minuten, bei 0,8 pCt. nach 30 Minuten, bei 1 bis 5 pCt. war nach einer Stunde schon starke Reduction nachzuweisen, und erst bei 26—30 pCt. war nach 24 stündigem Digeriren Zucker nicht nachweisbar. Die Propionsäure wirkte also bei jedem Procentgehalt etwas weniger hemmend, als die Essigsäure.

Die Untersuchungen mit Buttersäure, Isobuttersäure und Valeriansäure wurden dadurch etwas unsicher, dass diese Säuren nur geringe Löslichkeit in Wasser besitzen. Butter- und Isobuttersäure wirken ungefähr gleichmässig. Sie fangen an die Stärkeumwandlung durch Speichel zu hindern, wenn sie in 0,14-

prozentiger Lösung zugesetzt werden. Bei einer 1 prozentigen Lösung verschwand die Verfärbung auf Jod nach etwa 30 Minuten, bei 2—10 prozentigen Lösungen konnte ich nach 24 stündigem Digeriren noch deutlich Zucker nachweisen; dagegen trat vollkommene Hinderung bei 14—16 pCt. ein.

Bei der Valeriansäure lag der Punkt der Anfangshinderung noch höher, als bei den eben genannten Säuren. Erst bei 0,15—0,17 pCt. (Procente des Zusatzes) machte sich eine Hemmung bemerkbar; in einer Mischung mit einer 1 prozentigen Säure war nach 30 Minuten Stärke nicht mehr nachweisbar. Völlige Hemmung schien bei einer 12 prozentigen Lösung einzutreten. Dieses Resultat ist, wie gesagt, nicht ganz sicher, da die Valeriansäure direct in dem Kleister gelöst werden musste. Es ballte sich dabei die Lösung zu pflockigen Niederschlägen zusammen. Trotzdem ist wohl soviel sicher, dass bei der Wirkung der einbasischen Säuren auf die Stärkeumwandlung durch den Speichel kein bisher bekanntes chemisches Gesetz seine Anwendung findet.

Dasselbe Resultat lieferten die zweibasischen Säuren, von denen ausser der Weinsäure noch die Oxalsäure, die Milchsäure, die Bernsteinsäure und die Apfelsäure untersucht wurden. Die Oxalsäure wirkte bei weitem am stärksten hemmend von allen untersuchten Säuren. Sie begann zu hindern bei Zusatz einer 0,07 prozentigen Lösung, bei einem solchen von 0,25 pCt. war nach 24 Stunden noch Erythrodextrin, und von 0,3 pCt. noch Stärke nachzuweisen und die Grenze völliger Hinderung lag schon bei 0,6 pCt.

Milchsäure zeigte den Hemmungsanfang bei Zusatz einer 0,1—0,12 prozentigen Lösung, bei 0,3 pCt. gab Jod nach 10 Minuten keine Färbung mehr, bei 1 pCt. war nach 24 Stunden noch Stärke in der Mischung nachzuweisen, bei 5 pCt. trat in der Regel keine Reduction mehr ein.

Die Bernsteinsäure fing an zu hemmen, wenn man sie in 0,075—0,1 prozentiger Lösung zu der Verdauungsmischung zusetzte, bei Zusatz einer 0,3 prozentigen Säure war Stärke nach 16 Minuten verschwunden; vollkommen hemmend wirkte sie in 12 prozentiger Lösung. Auch dieses Resultat ist zweifelhaft, da auch die Bernsteinsäure direct in dem Kleister gelöst werden musste.

Die Grenzen bei der Apfelsäure bewegen sich von der Hemmung bis zur völligen Hinderung zwischen 0,08 und 5 pCt.

Alles dieses sind Mittelwerthe, zusammengestellt aus ungefähr 500 Versuchen.

Wenn man der besseren Uebersicht halber die Menge der gebrauchten Mischungen gleich je 100 g annimmt, so würden die Säuren von Anfang der Hemmung bis zum Punkte der völligen Hinderung folgende Gebiete einnehmen in Procenten der Gesamtmischung und in Milligrammen ausgedrückt.

	Anfang der Hemmung		Völlige Hinderung	
	Procente d. Gesammt- mischung	Milli- gramme	Procente d. Gesammt- mischung	Milli- gramme
Essigsäure	0,0075	7,5	2,5	2500
Weinsäure	0,0075	7,5	0,14	140
Ameisensäure	0,005	5	0,13	130
Propionsäure	0,011	11	3	3000
Butter } säure	0,014	14	1,2	1200
Isobutter } säure				
Valeriansäure	0,015	15	1,2	1200
Oxalsäure	0,007	7	0,065	65
Milchsäure	0,012	12	0,5	500
Bernsteinsäure	0,0075	7,5	1,2	1200
Apfelsäure	0,008	8	0,5	500

Wie diese Zahlen lehren, bewegen sich die Zusätze an Säure, die nöthig sind, um die Speichelverdauung erlöschen zu lassen, innerhalb ziemlich weiter Grenzen, von 65 mg bei Oxalsäure an bis zu 3000 mg bei Propionsäure. Natürlich gilt dies blos von derjenigen Zusammensetzung der einzelnen Factoren, die ich angewandt habe. Irgend welches Vergleichungmerkmal, das mit der chemischen Constitution der Säuren in Zusammenhang stand, ist daraus nicht ersichtlich. Es lassen sich zwar verschiedene Gruppen bilden, in denen die einzelnen Säuren dasselbe Vermögen besitzen, die Speichelwirkung aufzuheben, nehmlich

I. Gruppe: Oxalsäure

II. Gruppe: Weinsäure, Ameisensäure

III. Gruppe: Apfelsäure, Milchsäure

IV. Gruppe: Buttersäure, Isobuttersäure, Bernsteinsäure.

V. Gruppe: Essigsäure, Propionsäure, aber in den einzelnen Gruppen sind gänzlich ungleichartige Säuren vertreten, wie

beispielsweise in der zweiten Gruppe die einbasische Ameisensäure aus der ersten Reihe und die zweibasische Weinsäure aus der vierten Reihe.

Ganz anders steht es mit der Anfangsgrenze der Hinderung. Hier schwanken die Werthe nur zwischen 6 und 16 mg. Diese geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Säuren, die aber doch stets vorhanden waren, mussten darauf hinführen, dass die Zusammensetzung der Säuren von Einfluss hierauf sei. Als ich darauf hin den mittleren Werth für die Anfangshinderung aus den einzelnen Befunden berechnete, war das Resultat zwar unsicher, wies aber darauf hin, dass eine Bindung der Säure (an Alkali bzw. Eiweiss) das ursächliche Moment war. Es wurden darauf hin vergleichende Versuche mit allen Säuren, mit derselben Stärkelösung, demselben Speichel zu gleicher Zeit angestellt. Eine Färbung durch Jod trat nicht mehr ein nach soviel Minuten, wie sie die Tabelle Seite 281 angiebt. Durch diese Zahlen kann constatirt werden, dass die Reihenfolge der Säuren ungefähr dieselbe war, wenn man sie nach der niedrigsten Zahl, die nöthig war, um die Speichelwirkung zu verzögern, ordnete oder nach der Gewichtszahl, die im Stande war, einen Theil Alkali zu binden.

Bei 100 g Versuchsmischung fing an hemmend zu wirken

	Procente der Gesamtmischung	Milligramme
Ameisensäure bei	0,007	7
Bernstein	0,008	
Essig	0,009	8—9
Oxal		
Apfel	0,010	
Propion	0,012	10—12
Wein		
Milch	0,013	
Butter	0,015	13—15
Isobutter		
Valeriansäure bei	0,017	17

Um dasselbe Quantum Natriumcarbonat zu binden, brauchen:

Ameisens.	56	Weins.	75
Bernst.	59	Milchs.	88
Essigs.	60	Butters.	88
Oxals.	63	Isobutters.	88
Apfels.	67	Valerians.	102 Gewichtstheile.

Minuten, nach welchen Jod keine Färbung mehr ergiebt.

pCt. d. Säure-zusatzes	Amei-säure	Bern-stein-säure	Essig-säure	Oxal-säure	Apfel-säure	Pro-pion-säure	Wein-säure	Milch-säure	Iso-butter-säure	Butter-säure	Val-e-rian-säure
0,06	1½—1¾	—	—	1½—1¾	—	—	—	—	—	—	—
0,07	2—2½	1½—1¾	1½—1¾	1½—1¾	—	—	—	1½—1¾	—	—	—
0,08	2½—3	1½—1¾	1½—1¾	2—2½	—	—	—	1½—1¾	—	—	—
0,09	5½—6	2—2½	2½—3	3—3½	—	—	—	1½—1¾	—	—	—
0,1	10	3—4	3—4	5—6	1½—1¾	1½—2	1½—2	1½—1¾	1½—2	1—2	1—2
0,11	—	—	—	—	1¾—2	1½—2	2—2½	1½—1¾	1—2	1—2	1—2
0,12	—	—	—	—	2—2½	1½—2	2—2½	1½—1¾	1—2	1—2	1—2
0,13	—	—	—	—	2½—3	1½—2	3—4	2—2½	1—2	1—2	1—2
0,14	—	—	—	—	—	2—2½	—	—	—	—	1—2
0,15	—	—	—	—	—	2—2½	—	—	2—2½	2—2½	1—2
0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1¾—2

10 Kleister
 1 Speichel } ergab nach 1½—2 Minuten keine Färbung mit Jod mehr.
 1 Wasser }

Diese Uebereinstimmung beweist, dass geringe Mengen von Säuren nur deshalb nicht hemmend auf die Stärkeumsetzung durch Speichel einwirken, weil sie durch Bindung unschädlich gemacht werden. Man hat nun schon seit längerer Zeit gewusst, dass Speichel stärker wirkt, wenn er neutralisiert ist, als wenn er seine natürliche alkalische Reaction besitzt. Die in der ersten Tabelle genannten Zahlen geben ungefähr die Menge Säure in Milligrammen an, die nöthig ist, um das im gemischten Speichel vorkommende Alkali zu binden. Wenn man freilich die Alkalescenz des Speichels mit Chittenden und Herbert Smith als 0,097 pCt., als kohlensaures Natron berechnet, annimmt, so würden die oben genannten Gewichtszahlen zu klein sein, um alles Alkali zu binden. Aber erstens ist diese Zahl das Mittel von nur 15 Proben Speichel, zweitens wechselt der Speichel in seinem Alkaligehalt nicht unbedeutend und es ist wahrscheinlich, dass gerade bei den vergleichenden Versuchen, die bei nüchternem Magen angestellt wurden, die Alkalescenz eine sehr geringe war, drittens ergaben frühere Untersuchungen, dass die Grenze der Anfangshinderung bis zu 5 mg höher liegen konnte und viertens brauchte die Säure zu ihrer Bindung an Alkali eine gewisse Zeit, in welcher sie als freie Säure hindernd wirkt. Aus letztergenanntem Grunde konnte man bei diesen Versuchsreihen annehmen, dass die Anfangsgrenze der Hinderung

etwas höher liege, als es die mit der Jodreaction gefundene Säuremenge angab. Dafür sprach ferner der Umstand, dass die Säure ja nicht allein durch Alkali in Beschlag genommen wird, sondern auch durch die geringe Spur von Eiweiss, die im Speichel vorkommt. Ja nach den Untersuchungen verschiedener Forscher scheint der Speichel eine stärkere diastatische Wirkung zu haben, wenn sein Eiweissstoff mit Säure gesättigt ist, als wenn er einfach neutralisiert wird, ausgenommen, wenn die so gebildeten Säureeiweisse einen gewissen Gehalt übersteigen.

Um eine Verstärkung der Speichelwirkung durch einen geringen Procentsatz von Säure auch bei den organischen Säuren nachzuweisen, genügte die Jodreaction nicht, sondern hier konnten nur quantitative Untersuchungen mit bestimmten Zahlen ein positives Resultat geben. Es wurden zu diesem Zwecke die Verdauungsmischungen in derselben relativen, aber in grösserer absoluter Menge genommen und zwar kamen auf 25 ccm eines 1 procentigen Stärkekleisters 2,5 ccm Speichel und 2,5 ccm Säure. Die dabei verwendeten Säuren waren Essig- und Weinsäure in 0,05, 0,1 und 0,5 procentiger Lösung. Die Gemische wurden in Glaskölbchen 30 Minuten bei 37° C. digerirt, nach dieser Zeit schnell aufgekocht, filtrirt und mit etwa 50 ccm einer frischen Fehling'schen Lösung 4 Minuten lang im Sieden erhalten, das ausgeschiedene Kupferoxydul direct auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen bezeichnete die Menge des gebildeten Kupferoxyduls und indirect die Menge des bei der Digestion gebildeten Zuckers. Von derartigen Versuchen wurden 9 angestellt und zwar immer mit drei Mischungen, von denen die eine an Stelle von 2,5 ccm Säure 2,5 ccm destillirtem Wassers enthielt. Es ergaben sich folgende Werthe für das Kupferoxydul, in Milligrammen:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
2,5 Kleister									
2,5 Speichel									
+ 2,5 Wasser	200	215	224	220	231	—	—	220	218
+ 2,5 Essigsäure 0,05 pCt.	226	220	232	238	—	225	—	—	239
+ 2,5 Essigsäure 0,1 pCt.	—	—	259	—	—	233	—	—	—
+ 2,5 Essigsäure 0,5 pCt.	—	—	—	—	—	89	—	—	—
+ 2,5 Weinsäure 0,05 pCt.	202	202	—	—	232	—	222	—	233
+ 2,5 Weinsäure 0,1 pCt.	—	—	—	234	236	—	244	234	—
+ 2,5 Weinsäure 0,5 pCt.	—	—	—	—	—	—	minimale Spuren	—	—

Aus diesen Worten erhellt zur Genüge, dass auch bei organischen Säuren geringe Mengen befördernd auf die Speichelverdauung wirken. Die Anfangsgrenze der Hinderung würde bei halbstündiger Digestion, sowohl bei Weinsäure, als bei Essigsäure einige Milligrammen höher liegen, als bei den früheren Versuchen.

Das Facit dieser Untersuchungen wäre demnach folgendes:

I. Die organischen Säuren der Fettreihen wirken in sehr geringen Mengen ebenso wie die Salszsäure befördernd auf die Umwandlung der Stärke durch gemischten, alkalisch reagierenden, unfiltrirten Speichel ein.

II. Diese Wirkung beruht auf einer Bindung der Säure.

III. Durch geringe Mengen freier Säure tritt eine Hinderung der Speichelwirkung ein.

IV. Der Hemmungscoefficient steht in keinem Verhältnisse zur chemischen Constitution der Säuren.

V. Die auf den Gesammtkörper am giftigsten wirkende Oxalsäure hat auch das grösste Hemmungsvermögen auf den diastatischen Prozess, die am meisten in der menschlichen Haushaltung angewandte Essigsäure beinahe das geringste, eine That-sache, die vielleicht in der Anpassungstheorie ihre Erklärung findet.

Aus diesen Sätzen geht soviel mit Gewissheit hervor, dass eine Bindung des Speichel fermentes an Säure nicht das wirkende Prinzip der Hinderung ist. Eher könnte man die Wirkung organischer Säuren auf das Speichelenzym in ihrer Gesetzmässigkeit mit der Wirkung antibakterieller Mittel auf den vitalen Prozess der niedrigsten Lebewesen vergleichen.