

Versuche zur Gewinnung der Isomaltose aus den Producten der Stärkeumwandlung durch Diastase.

Von

C. J. Lintner und G. Düll.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 23, 3060 theilen C. Scheibler und H. Mittelmeier mit, dass sie aus dem Gährückstand von käuflichem Stärkezucker ein Osazon von der Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$ erhalten haben. Das Osazon, dessen Eigenschaften zunächst noch nicht näher beschrieben wurden, musste einem Zucker von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ (einem Isomeren der Maltose) angehören.

Kurz darauf beschrieb Emil Fischer (Ber. deutsch. Ges. 23, 3687) ein Osazon von der gleichen Zusammensetzung, welches er aus den Einwirkungsproducten von concentrirter Salzsäure auf Dextrose erhalten hatte. Er wies nach, dass bei der Spaltung desselben durch Salzsäure nur Dextrose entsteht und nannte das Osazon „Isomaltosazon“ als Abkömmling einer Isomaltose, auf deren Isolirung E. Fischer jedoch verzichtete.

C. Scheibler und H. Mittelmeier erhielten darauf aus dem Gallisin ein Osazon von den gleichen Eigenschaften, so dass sie die Identität ihres Osazons mit dem Isomaltosazon E. Fischer's nicht bezweifelten.

Ein Osazon von eben den gleichen Eigenschaften gewann darauf (Z. f. ges. Brauw. 1891, 281) der eine von uns (L.) aus dem Biere und der Würze, wodurch das Vorkommen der Isomaltose unter den Umwandlungsproducten der Stärke durch Diastase nachgewiesen war.

Die Untersuchung, welche zu der Aufindung der Isomaltose führte, die verhältnissmässig erheblichen Mengen, welche sich im Biere vorfanden, liessen schon erkennen, dass dem Körper eine mehr als gewöhnliche Bedeutung für die Bierbrauerei zuzuschreiben sei.

Es wurden daher alsbald Versuche zur Reindarstellung der Isomaltose aus den Producten der Stärkeumwandlung durch Diastase in Angriff genommen.

C. Scheibler und H. Mittelmeier haben ihre Isomaltose ebensowenig beschrieben wie Emil Fischer. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die beiden Körper identisch sind, da sie auf gleichem Wege entstanden. Vermuthlich sind sie auch mit der von mir dargestellten Isomaltose identisch¹⁾. Die verschiedene Entstehungsweise

¹⁾ Die Identität der Osazone ist noch kein ausreichender Beweis hierfür. Geben doch Dex-

würde durchaus nicht gegen eine solche Annahme sprechen.

Das Ergebniss meiner Versuche zur Reindarstellung der Isomaltose nun wurde in der Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1892, (S. 6) „Über Isomaltose und deren Bedeutung für die Bierbrauerei“ mitgetheilt. Dort sind jedoch über die Gewinnung dieses Körpers nur allgemeine Angaben gemacht worden, während genauere Mittheilungen hierüber einer späteren Veröffentlichung vorbehalten blieben. Diese erfolgt nun hiermit und zwar zerfällt dieselbe in zwei Theile. Im ersten ausführlicheren geben wir eine Skizze des von uns ursprünglich angewendeten Verfahrens, welches zugleich erkennen lässt, dass zwischen Isomaltose und Dextrin Zwischendextrine kaum vorhanden sein können. Man hätte sonst unbedingt einmal auf ein constantes, zwischen 140° und 190° liegendes Drehungsvermögen stossen müssen. Die Existenz sog. Maltodextrine wird durch dieses Ergebniss sehr unwahrscheinlich²⁾.

Im zweiten Theile geben wir eine Darstellungsmethode für Isomaltose auf Grund der bei den vorausgehenden Versuchen gemachten Erfahrungen.

Die Vorversuche, welche uns bestimmten, bei der Umwandlung der Stärke in der schon früher beschriebenen Weise vorzugehen, mögen hier übergangen werden, zumal über die Bedingungen, unter denen die Isomaltose bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke entsteht, später eingehende Mittheilungen gemacht werden sollen.

Wie früher schon mitgetheilt³⁾, wurden 5 k Kartoffelstärke und 2 k feines Schrot von lichtem Darrmalz mit Wasser zu einem dicken Brei geknetet und dieser in 17 l Wasser von 72° unter Umrühren eintragen. Dabei erniedrigte sich die Temperatur der Flüssigkeit auf 67°, welcher Temperaturgrad unter beständigem Umrühren während 4 Stunden constant erhalten wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Maische aufgekocht zur Vernichtung der Diastase, darauf auf 30° abgekühlt und mit 80 g Presshefe versetzt. Nach zwei Tagen war die Gährung vollendet und alle Maltose (aber auch, wie wir jetzt wissen, ein Theil der Isomaltose) vergohren. Es wurde nun filtrirt, die Flüssigkeit etwas concentrirt und mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat wurde dann zu einer etwa 50 proc. Lösung concen-

trirt, Lävulose und Mannose alle das gleiche Osazon.

²⁾ Die mitgetheilten Versuche machen nur einen geringen Bruchtheil der überhaupt ausgeführten aus. Es wäre jedoch zwecklos, hier mehr anzuführen, da doch alle dasselbe Resultat ergaben.

³⁾ Z. f. g. B. 1892, 6.

trirt und diese in der unten angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Zuvor muss noch bemerkt werden, dass die Trockensubstanzbestimmungen, um ein rasches Arbeiten zu ermöglichen, stets mittels kleiner, in $\frac{1}{10}$ Grade getheilter Balling'scher Saccharometer und die Drehungen mittels eines Laurent'schen Halbschattenapparates von Schmidt & Hänsch bestimmt wurden. Die angegebenen Drehungen beziehen sich auf $[\alpha]_D$. Sie können natürlich keinen Anspruch auf allzu grosse Genauigkeit machen, da wir unmöglich mit der für eine solche erforderlichen Sorgfalt vorgehen konnten. Wir brauchten ja auch nur orientirende, unter sich vergleichbare Werthe, welche uns für weiter vorzunehmende Schritte als Wegweiser dienen konnten. Blieben die stets in gleicher Weise ermittelten Drehungen einer auf verschiedene Weise behandelten Substanz gleich, so durften wir dieselbe als einheitlich ansehen und nun zur genauen Analyse schreiten.

Häufig bedienten wir uns zur Orientirung und Controle der Osazonprobe mit Schmelzpunktbestimmung und Wägung des bei 100° getrockneten Osazons.

Braungefärbte Lösungen haben wir stets mit Thierkohle behandelt, ehe sie weiter verarbeitet wurden. Wir haben davon abgesehen, dieses in den folgenden Ausführungen jedesmal zu erwähnen.

Zur Isolirung der Isomaltose erschien uns besonders die Dialyse geeignet. Die Dialysatoren, deren wir uns bedienten, liessen wir aus Weissblech herstellen. Sie bestehen aus einem flachen cylindrischen Gefässe zur Aufnahme des destillirten Wassers. Zum Ablassen der Dialysate ist seitlich ein Abflussröhrchen, über welches ein Gummischlauch mit Quetschhahn gezogen wird, angebracht. Auf 3 Bänken ruhen in einem Abstände von 1 cm vom Boden und in einem solchen von 1,5 cm von der Wandung zwei in einander passende Rahmen zur Aufnahme des Pergamentpapiers. Letzteres wird nass über den mit Kupferdraht als Auflage für dasselbe bespannten äusseren Rahmen gelegt und darauf durch den inneren Rahmen in den äusseren hineingedrückt. Das zwischen den Rahmen herausstehende Papier wird mit der Scheere entfernt und der Dialysator ist für den Gebrauch fertig. Wir wendeten 2 Grössen mit 29 bez. 35 cm Durchmesser und je 5 cm Höhe an. Der grössere fasste 1,5 l, der kleinere 1 l der zu dialysirenden Flüssigkeit.

Bei der Dialyse wurden die Gefässe direct erhitzt. Die Temperatur in der Flüssigkeit wurde bei 75 bis 80° gehalten. Die Concentration der Flüssigkeit betrug annähernd 50 Proc.

Die Dialysatoren waren mit Deckeln versehen, welche je nach Bedarf abgenommen wurden, um dadurch die Concentrirung der Flüssigkeit durch das Verdampfen zu unterstützen.

Durch je 3 stündiges Dialysiren wurden aus dem Syrup in den Dialysaten etwa 900 g Trockensubstanz mit Drehungen von 135 bis 142° gewonnen. Der Rückstand von der Dialyse betrug etwa 1600 g.

Die vereinigten und auf dem Wasserbade concentrirten Dialysate wurden mit etwa 4 l heissem abs. Alkohol behandelt, dabei ging ein Theil (Hauptfraction I) in Lösung, ein Theil schied sich als Syrup aus (Hauptfraction II).

Behandlung der Hauptfraction I. Von der alkoholischen Lösung wurde zunächst der Alkohol abdestillirt. Der zurückbleibende Syrup (700 cc enthaltend 320 g Trockensubstanz) wurde darauf mit 1500 cc 92 proc. Alkohol versetzt. Dadurch wurden bei gewöhnlicher Temperatur 3 g eines stark aschehaltigen Syrups abgeschieden. Nun wurden 9 Fractionen gewonnen, indem jedesmal zu der von der einen Fraction abgegossenen Lösung 100 cc absoluten Alkohols zugesetzt wurden.

Die Fractionen 1 bis 5 (die syrupösen Ausscheidungen) hatten eine Drehung von 158 bis 150°, die Fractionen 6 bis 8 eine solche von 148 bis 144°, die Fraction 9 drehte 140°. Nach letzterem Ergebniss wurde die alkoholische Lösung vorläufig als Rohisomaltose (220 g) enthaltend zurückgestellt, um später gemeinschaftlich mit anderen, im Verlaufe der Verarbeitung unseres Rohmaterials sich ergebenden Producten von gleicher Beschaffenheit vollständig gereinigt zu werden. Unsere Rohisomaltose enthielt noch Säure von der Gährung her, Aschebestandtheile und musste, da durch diese die Drehung heruntergedrückt wird, dementsprechend noch etwas Dextrin enthalten. Die kleinen Fractionen, im Ganzen etwa 100 g, wurden vereinigt und später gleichfalls weiter verarbeitet.

Behandlung des Dialysationsrückstandes. 2750 cc Lösung, enthaltend 1600 g Trockensubstanz, wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 2600 cc Alkohol abs. gemischt. Dadurch ging wieder ein Theil in Lösung (A), ein Theil wurde als Syrup abgeschieden (B). Die alkoholische Lösung (A), mit 600 cc 92 proc. Alkohols versetzt, lieferte:

- a) eine alkoholische Lösung von 152°,
- b) einen Syrup von 172°.

Der Syrup B, mit 1 l 92 proc. Alkohols versetzt, lieferte:

- a') eine alkoholische Lösung von 147° ,
b') einen Syrup von 175° .

Die Syrupe b und b' (1140 g) wurden vereinigt zu der (Dextrin-)Fraction III. Die Lösungen a und a' wurden mit Fraction II vereinigt.

Behandlung der Hauptfraction II. 1120 cc, enthaltend 580 g Trockensubstanz, wurden zunächst mit 3000 cc 87 proc. Alkohols versetzt. Dadurch wurden 173 g aschehaltigen Syrups von 151° abgeschieden. Nun wurden wieder 9 Fractionen gemacht, indem jedesmal nach Entfernung des ausgeschiedenen Syrups zu der alkoholischen Lösung 200 cc 87 proc. Alkohols gesetzt wurden. Die Fractionen (der ausgeschiedene Syrup) hatten eine Drehung von 161 bis 147° .

Da wir durch 9 kleine Fractionen nicht unter 147° heruntergekommen, zogen wir es vor, durch Zusatz von absolutem Alkohol stärker einzugreifen. Wir erhielten dadurch:

- a'' eine alkoholische Lösung von 131° ,
b'' einen Syrup von 150° .

Die Lösung a'' wurde wieder mit der Rohisomaltose vereinigt. Der Syrup b'' sowie die Ausscheidungen von den 9 bez. 10 kleinen Fractionen (350 g) wurden mit den Abfallfractionen der Hauptfraction I und mit der rückständigen Lösung der Dextrinfraction zu einer Hauptfraction IV vereinigt.

Behandlung der Dextrinfraction III. Von den 1140 g von 174° Drehung haben wir zunächst nur 160 g weiter verarbeitet in einer dem bisherigen Verfahren völlig analogen Weise:

500 cc Lösung mit 160 g Trockensubstanz wurden mit 600 cc eines 87 proc. Alkohols versetzt. Es wurde hierdurch ein stark aschehaltiger Syrup mit 14 g Trockensubstanz von 160° abgeschieden. Zu der alkoholischen Lösung wurden nun wieder 9 mal je 100 cc 87 proc. Alkohols gesetzt.

Die Fractionen (ausgeschiedener Syrup) hatten eine Drehung von 179 bis 186° . Sie wurden vereinigt (im Ganzen 104 g) und durch wiederholtes Fällen mit heissem Alkohol weiter gereinigt. Man erzielt so schliesslich ein Dextrin von 190° . Die alkoholische (isomaltosehaltige) Lösung wurde, wie bereits erwähnt, mit den übrigen bisher erhaltenen Rückständen zur Hauptfraction IV vereinigt.

Behandlung der Hauptfraction IV. In dieser Fraction, welche sämtliche Abfallfractionen enthielt, mussten die Zwischendextrine enthalten sein, wenn solche existierten.

Zunächst wurde wieder zur Dialyse gegriffen und zehn Dialysate gewonnen. Die ersten 5 drehten 141 bis 147° , 6 bis 10 150 bis 155° .

Die Dialysate 1 bis 5 wurden zum Syrup eingedampft und mit 87 proc. Alkohol in der Hitze in einen Syrup von 151° und eine alkoholische Lösung von 138° getrennt. Letztere kam wieder zur Rohisomaltose. Die Dialysate 6 bis 10, mit dem Syrup von 151° und dem Dialysationsrückstand vereinigt, wurden nun einer systematischen Fractionirung mit heissem Alkohol unterworfen wie folgt:

1. 550 cc Lösung mit 320 g Trockensubstanz von 163° in kochendem Wasserbade erwärmt und mit 575 cc heissem 97 proc. Alkohol gemischt. Die heisse vom Rückstand abgegossene Lösung lieferte nach dem Erkalten zwei Fractionen

- a) Lösung (70 g) 154°
b) Ausscheidung (47 g) 167° .

2. Der Rückstand von 1, weiter mit 475 cc heissem 98 proc. Alkohol behandelt, ergab

- c) Lösung (23 g) von 135°
d) Ausscheidung (5 g) von 161°

Lösung c mit der Rohisomaltose vereinigt.

3. Der Rückstand von 2 in 300 cc Wasser gelöst, mit 550 cc heissem 98 proc. Alkohol gesättigt, im Heisswassertrichter filtrirt, ergab (Filtrerrückstand beseitigt)

- e) Lösung (90 g) von 162°
f) Ausscheidung (65 g) von 175° .

4. Die Fractionen a, b, d, e vereinigt und mit 1500 cc 90 proc. Alkohol $1\frac{1}{2}$ Stunde ausgekocht, liefern

- f') Lösung von 139°
g) Ausscheidung von 163°

f' zur Rohisomaltose.

5. e, f und g vereinigt (165 g) und mit 2000 cc 87 proc. Alkohol ausgekocht, geben

- h) Lösung (55 g) von 145°
i) Ausscheidung (21 g) von 175° .

6. Der Rückstand von 5 mit 2175 cc 73 proc. Alkohol in Lösung gebracht, filtrirt durch Heisswassertrichter (Filtrerrückstand beseitigt), liefert nach dem Erkalten:

- k) Lösung (42 g) von 173°
l) Ausscheidung (42 g) von 180° .

7. Die Fractionen i und k vereinigt, mit heissem Alkohol gesättigt und der dünne alkoholische Syrup (400 cc) in 1500 ccm heissem 87 proc. Alkohols gegossen, ergaben

- m) Lösung (32 g) von 152°
n) Ausscheidung (31 g) von 179° .

8. Fraction m mit starkem Alkohol ausgekocht, lieferte eine Rohisomaltoselösung, der Rückstand o drehte 179° .

9. Die Reste l, n, o vereint drehen 180° . Mit 1650 cc heissem 91 proc. Alkohol behandelt, ergaben sie

- p) Lösung von 159°
q) Ausscheidung von 182° .

10. Fraction q in 1750 cc 70 proc. Alkohol heiss gelöst, gibt

- r) Lösung (54 g) von $174,5^{\circ}$
s) Ausscheidung (36 g) von 185° .

11. Fraction r mit 1000 cc 84 proc. Alkohol getrennt in

- t) Lösung (15 g) von 169°
u) Ausscheidung (34 g) von 188° .

12. Die Fractionen u und s vereint (70 g) (A') und ebenso die Fractionen t und p (B'). Beide Theile wurden nun mit absolutem Alkohol in fester Form ausgefällt und wiederholt mit 99proc. Alkohol ausgekocht. Bei u und s wurde durch das Auskochen keine Wirkung erzielt, bei t und p stieg die Gesamtdrehung auf 170, also ebenfalls ein geringer Erfolg.

13. A' wurde nun mit 300 cc 79proc. Alkohol gesättigt und unter heftigem Umschütteln in 1500 cc heissen 98proc. Alkohols gegossen. Dabei wurden 3 Fractionen erhalten

- v) (40 g) feste Ausscheidung an den Kolbenwandungen haftend von 190°,
- w) (25 g) in der Flüssigkeit suspendirt von 176°,
- x) (2 g) in Lösung von 147°.

14. B' mit 200 cc 79proc. heissem Alkohol gesättigt, in 500 cc heissen 98proc. Alkohols gegossen gab

- y) Ausscheidung (14 g) mit 175°
- z) Lösung (6 g) mit 148°.

15. Die Fractionen w und y in 360 cc heissem 76proc. Alkohol gelöst, wurden durch Fällen mit 450 cc heissem 98proc. Alkohol unter Verlust von 14 g Trockensubstanz auf 185° gebracht und mit v vereinigt.

Durch weiteres Behandeln mit 90proc. heissem Alkohol wurde die Drehung des Dextrins (65 g) auf $[\alpha]_D = 190^\circ$ gebracht. Diese Drehung blieb bei fortgesetzten Reinigungsversuchen constant. Aus den Fractionen x und z (nurmehr 8 g) liess sich ebenfalls noch Dextrin und Isomaltose abspalten.

Die vorstehend beschriebenen Fractionierungen liessen somit nichts erkennen, was auf das Vorhandensein von Zwischendextrinen mit einer zwischen 140° und 190° liegenden constanten Drehung schliessen lässt.

Reinigung der Rohisomaltose. Im Verlaufe der Verarbeitung unseres Rohmaterials haben wir alle Producte mit einem Drehungsvermögen unter 140° als Rohisomaltose gesammelt. Letztere hatte ein Drehungsvermögen von 135°. Die Verunreinigungen bestanden wesentlich aus Aschebestandtheilen und bei der Gährung entstandener Säure. Die Reinigung wurde durch Fractionirung mit kleinen Mengen Alkohol und durch wiederholte Ausfällung der Hauptmasse durch absoluten Alkohol portionenweise bewerkstelligt.

Zur Entfernung der Asche u. dgl. erwies sich ein Digeriren der alkoholischen Lösung bei 40° als besonders zweckmässig. Es setzte sich dann sehr rasch ein stark aschehaltiger oder flockiger Niederschlag ab, von dem die klare Lösung abgegossen wurde.

240 g Substanz, in 180 cc Wasser gelöst, wurden mit 1200 cc 90proc. Alkohol versetzt. Es schieden sich 17 g stark aschehaltiger Substanz aus. Nun wurden durch Zusatz von 55 cc 98proc. Alkohols 4 Frac-

tionen abgeschieden; sämmtliche 4 Fractionen (die syrupösen Ausscheidungen zus. 86 g) drehten 140°.

Durch weitere Behandlung der vereinigten Fractionen mit 85proc. Alkohol in 5 bis 10proc. Lösung konnte weder eine Erhöhung noch eine Erniedrigung der Drehung beobachtet werden. Die Substanz derselben war somit einheitlich, reine Isomaltose.

Die Lösung, aus welcher die Fractionen abgetrennt waren, enthielt noch die Gährungssäure; sie drehte 131°.

Die Lösung wurde möglichst stark concentrirt, mit starkem Alkohol gesättigt und in dünnem Strahle in etwa 500 cc absoluten Alkohols unter beständigem Rühren gegossen, so dass sich die Isomaltose als dicker Syrup ausschied. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Nach der dritten Ausfällung wurde der Syrup noch bei 45° fractionirt. Zu dem Behufe wurden 200 cc Syrup mit 100 g Trockensubstanz in 625 cc 87proc. Alkohol gelöst, wobei sich ein stark aschehaltiger Syrup abschied. Es wurden nun 5 Fractionen gemacht. Die erste Fraction auf einen Zusatz von 135 cc 95proc. Alkohols gab noch einen aschehaltigen Syrup. Die Fractionen 2 bis 5 auf Zusatz von 50 und bei 5 von 100 cc Alkohol abs. drehten 140°. Dem in der alkoholischen Lösung enthaltenen Rest endlich wurden durch nochmalige Fällung mit Alkohol abs. nur noch Spuren von Säuren entzogen.

Das Ergebniss der ganzen Arbeit war schliesslich, dass wir nur zwei Körper mit constant bleibendem Drehungsvermögen in Händen hatten, die Isomaltose und Dextrin. Die Eigenschaften der Isomaltose sind bereits mitgetheilt⁴⁾ worden: Sie ist bis jetzt nicht krystallisirt erhalten worden. Sie besitzt einen süssen Geschmack; ihr spec. Drehungsvermögen ist in 10proc. Lösung $[\alpha]_D = 139$ bis 140° gefunden worden. Sie reducirt Fehling'sche Lösung 83 Proc. so stark wie Maltose. Letztere Angabe bezieht sich jedoch nur auf 1proc. Lösungen. Mit der Concentration scheint sich auch das Reductionsvermögen zu ändern. Sie ist sehr empfindlich gegen höhere Temperaturen.

Nur zweimal ist es uns gelungen, die Isomaltose beim Ausfällen mit absolutem Alkohol in Flocken zu erhalten, später fiel sie stets als zäher Syrup aus, der erst nach mehrtägigem Stehen unter absolutem Alkohol fest und zerreiblich wurde. Solche mit Alkohol in fester Form dargestellte Isomaltose ist von Alkohol fast gar nicht zu

⁴⁾ Z. f. ges. Brauwesen 1892 S. 6 und 106.

befreien. Bei Temperaturen unter 90° geht der Alkohol selbst bei mehrtägigem Erhitzen nicht vollständig fort; steigert man die Temperatur, so tritt schon eine merkliche Zersetzung der Isomaltose ein. Wir ziehen es daher vor, letztere für die Zwecke von Versuchen gar nicht mehr in fester Form darzustellen, sondern nur in Form eines Syrups, dessen Gehalt an Trockensubstanz man direct ermittelt, indem man je nach der Concentration desselben 0,5 bis 1,0 g in einem weiten Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel abwägt und bei 100° trocknet. Solche kleine Mengen können unbedenklich in der angegebenen Weise getrocknet werden. Wenn auch stets eine mehr oder minder starke Gelbfärbung eintritt, so ist die Zersetzung doch nicht so stark, dass sie sich im Resultate der Analyse störend geltend machte. Natürlich darf man das Trocknen nicht zu lange fortsetzen, sondern die Wägungen müssen in Zwischenräumen von 1 Stunde wiederholt und die Trocknung beendet werden, wenn Gewichtsconstanz erreicht ist. Vollkommen getrocknete Isomaltose ist sehr hygroskopisch. Mit Hefe wird sie vergohren, durch Diastase in Maltose übergeführt.

Die Untersuchung des Dextrins ist noch nicht beendet, die der Isomaltose wird fortgesetzt.

Darstellung von Isomaltose. 250 g Kartoffelstärke werden mit 500 cc Diastase-lösung von 55°, enthaltend 0,5 g Rohdiastase⁵⁾, angerührt und in 2 Liter Wasser von 75° eingetragen. Nach erfolgter Verflüssigung werden noch einmal 0,5 g Diastase hinzugefügt und nun lässt man die Einwirkung bei 67 bis 69° drei Stunden dauern. Die Jodreaction ist dunkelrothbraun $[\alpha]_D = 170$. Nach beendeter Einwirkung wird auf dem Wasserbade zum Syrup concentrirt und nun folgendermassen verfahren.

I. Die erste Trennung der Umwandlungsproducte erfolgt mit 80 Vol. proc. Alkohol. Man sättigt den Sirup mit Alkohol und giesst ihn dann in heissen Alkohol. Die Mengenverhältnisse sind dabei dergestalt zu regeln, dass in der ganzen Mischung auf 100 Th. 80 proc. Alkohols nicht mehr als 10 Th. Trockensubstanz treffen.

II. Unter den oben angeführten Einwirkungsbedingungen wird neben Dextrin fast nur Isomaltose gebildet. Kleine Mengen von Maltose und selbst Dextrose treten je-

doch auch zuweilen auf. Während wir anfangs glaubten, die Gährung ganz umgehen zu können, da dieselbe stets mit einem Verluste an Isomaltose verknüpft ist, überzeugten wir uns später, dass es, um sicher zu gehen, doch zweckmässig ist, eine kurze Gährung in die Reinigungsoperationen aufzunehmen. Am besten lässt man diese auf die erste Trennung folgen. Man gährt mit möglichst wenig Hefe (2 g abgepresster Hefe auf 100 g Trockensubstanz) ohne Zusatz von Nährstoffen.

Die klare Lösung von I. wird von dem Niederschlage, der sich beim Erkalten gebildet, abgossen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in etwa 20 proc. Lösung mit der oben angegebenen Hefemenge zur Gährung angestellt. Nach 12 bis 14 Stunden kann man mittels Phenylhydrazin auf Maltose bez. Dextrose prüfen⁶⁾.

Nach 20 Stunden sind Maltose und Dextrose jedenfalls vergohren; nun wird filtrirt, mit Thierkohle gekocht, wieder filtrirt, zum Syrup eingedampft.

III. Der Syrup von II. wird in derselben Weise wie bei I., diesmal jedoch mit 85 proc. Alkohol behandelt. Die Mengenverhältnisse werden so gewählt, dass auf 100 cc 85 proc. Alkohols nicht mehr als 5 g Trockensubstanz kommen.

IV. Die von III. nach dem Erkalten abgessene alkoholische Lösung wird verdampft und der Rückstand wie bei I. behandelt, nun aber mit 90 proc. Alkohol. Auf 100 cc 90 proc. Alkohols sollen nicht mehr als 5, besser nur 3 g Trockensubstanz kommen. Die alkoholische Lösung enthält nun nach dem Erkalten Isomaltose, welche höchstens noch durch Spuren von Dextrin verunreinigt ist. Letztere können durch kleine Fractionen mit absolutem Alkohol (wie S. 264 angegeben) entfernt werden. Für die meisten Versuche wird das Product eine ausreichende Reinheit besitzen.

Auf dem angegebenen Wege erzielen wir eine Ausbeute von 20 Proc. von der Stärketrockensubstanz an Isomaltose. Wie man sieht, handelt es sich hauptsächlich darum, dass man unter Berücksichtigung der entsprechenden Alkoholstärken in verhältnissmässig sehr verdünnten Lösungen arbeitet.

⁶⁾ Maltosazon und Isomaltosazon lassen sich, wenn das eine oder das andere in kleiner Menge vorhanden ist, nicht trennen. Das Maltosazon erhöht jedoch den Schmelzpunkt des Isomaltosazons und gibt sich seine Anwesenheit dadurch zu erkennen (der Schmelzpunkt liegt in diesem Falle über 153°). Das Dextrosazon kann durch seine Schwerlöslichkeit bez. Unlöslichkeit in heissem Wasser leicht getrennt und nachgewiesen werden.

⁵⁾ Vgl. Z. f. ges. Brauwesen 1886, 478. Statt ausgefällter Diastase kann man 250 cc eines Luftmalzsauges (1 Th. Luftmalz mit 4 Th. Wasser 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt) verwenden.

Aschenbestandtheile lassen sich selbst bei der sorgfältigsten Reinigung niemals vollständig entfernen. Es rührt dies jedenfalls davon her, dass solche aus den benutzten Glasgefäßen immer wieder aufgenommen werden.

München im März. Gährungsschem. Laboratorium a. d. techn. Hochschule.

Brennstoffe, Feuerungen.

Brennwerthbestimmungen. Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus (Bull. Mulh. 1891 S. 577) haben jetzt auch Brennwerthbestimmungen mit der Berthelot'schen Bombe ausgeführt (vgl. Z. deutsch. Ing. 1892 S. 219). Sie verwendeten eine Stahlbombe *B* (Fig. 113 bis 117), welche im Innern zum Schutz gegen saure Verbrennungsgase mit Platinblech *p* überzogen ist. Der sorgfältig gewogene Brennstoff, dessen Verbrennungswärme man bestimmen will, wird im Innern der Bombe mittels eines mehrfach durchlocherten Platinbleches *P* aufgehängt; darüber befindet sich eine Eisenspirale *S* von bekanntem Gewicht, die durch einen elektrischen Strom zum Verbrennen gebracht werden kann, wobei sie den zu untersuchenden Brennstoff entzündet. Das mit Filzhülle *E* umgebene Messinggefäß *V* enthält 2 l Wasser. Die Verschlusskapsel *H* mit Sicherungsspitze *M* hält den Deckel *G*, dessen Schraubenventil *F* das Mundstück *D* für Sauerstoffeinlass trägt. Durch die Elfenbeinhülse *K* geht der Platindraht *L*. Das Wasser des äusseren Gefäßes wird durch Rührer *R* in Bewegung erhalten. Steht der Sauerstoff unter 25 Atm. Druck, so ist die Verbrennung vollständig¹⁾.

Als Mängel der Bombe werden angeführt: zunächst ihr hoher Preis, der sich für sie und die erforderlichen Nebenapparate zum Pressen des Sauerstoffs auf mehrere tausend Mark stellt. Ferner kann man bei der Bestimmung der Verbrennungswärme der Kohle mit der Berthelot'schen Bombe nicht gleichzeitig auch ihren Aschengehalt feststellen, denn die Verbrennung geht so heftig vor sich, dass die Aschentheilchen gegen die Innenwände der Bombe geschleudert werden, und wenn es auch möglich wäre, sie hier zu sammeln, so würde das Ergebniss doch unvollständig sein, weil sich bei der Verbrennung Schwefelsäure und Salpetersäure bilden und die Asche stets Bestandtheile enthält, die in diesen Säuren löslich sind.

¹⁾ Vgl. W. Hempel: Gasanalytische Methoden (Braunschweig 1890). S. 347.

Um daher den Aschengehalt zu bestimmen, wird die zu untersuchende Kohle gepulvert und sorgfältig gemischt und dann zu Pastillen von rd. 1 g Gewicht gepresst; von 10 solchen Pastillen dienen 5 zur Bestimmung des Aschengehaltes, und das Mittel hieraus wird bei den anderen Pastillen zu Grunde gelegt.

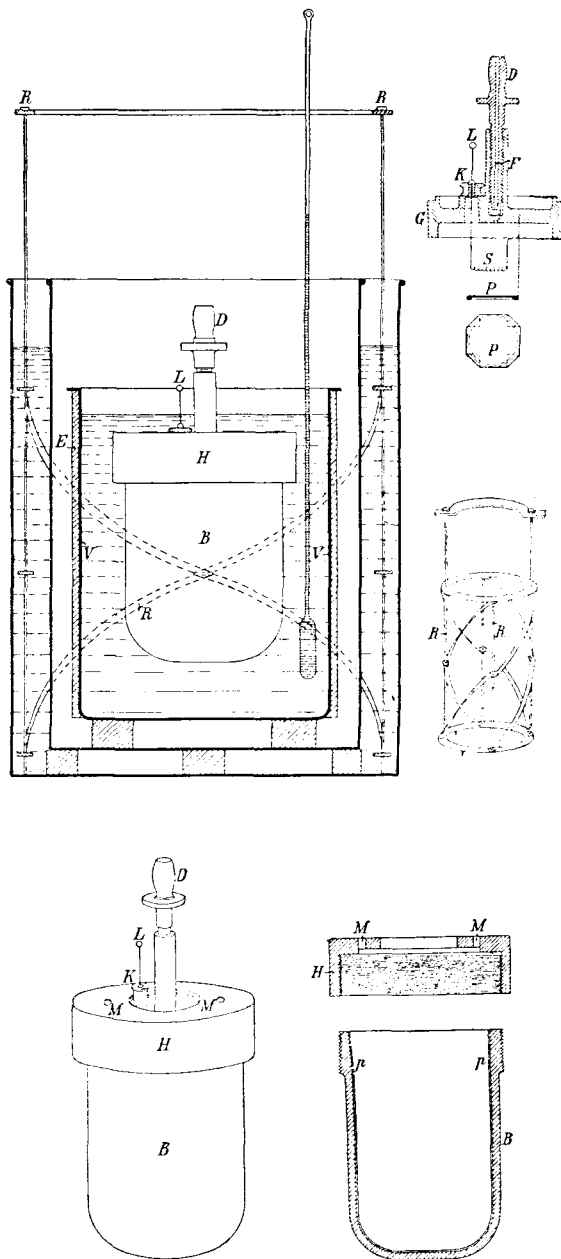


Fig. 113 bis 117.

Wie erwähnt, bildet sich während der Verbrennung eine gewisse Menge Salpetersäure infolge der in der Bombe vorhandenen kleinen Menge Luft (4 bis 5 Proc.). Berthelot trägt dem Rechnung, indem er die der Bildungswärme der Salpetersäure entsprechende Wärmemenge abzieht. Bei der