

triert, der Niederschlag in kochender 10%iger Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert.

Nach A. Kickton und W. Behnke<sup>96)</sup>: „Über den Fluorgehalt der Weine“, ist die qualitative Prüfung der Weine auf einen Fluorgehalt nach Vandam sehr brauchbar. Die Stärke der Glasätzung läßt bei einem Gehalt von 1 mg und mehr Fluor in der angewandten Menge nicht auf die Menge des vorhandenen Fluors schließen. Bei schwachen Reaktionen, die bei Anwendung von mindestens 100 ccm Wein erst beim Behauchen des Glases sichtbar werden, kann auf weniger als 1 mg Fluor in 100 ccm Wein geschlossen werden. Fluor wurde in den meisten Weinen gefunden. Die Methode der quantitativen Bestimmung nach Treadwell und Koch weist erhebliche Fehlerquellen auf. Nach den Untersuchungen des Vf. scheint die Annahme berechtigt, daß die Südweine in Spanien vielfach einen Zusatz von fluorhaltigen Substanzen erfahren, wenn das Fluor nicht etwa durch das Reinigen der Fässer mit Fluorsalzen in den Wein gelangt.

P. Kulisch<sup>97)</sup>: „Der spontane Säurerückgang im Wein in seiner Bedeutung für die durch das neue Weingesetz gegebenen Verhältnisse“. Es wurde in der Generalversammlung des deutschen Weinbauvereins in Badenweiler in einem Vortrag die Frage behandelt, wieweit es möglich ist, den Säurerückgang von Zufälligkeiten unabhängig zu machen, sowie bei technischer Möglichkeit in sauren Gewächsen einen weitgehenden Säureabbau herbeizuführen.

J. Hertkorn<sup>98)</sup>: „Beitrag zur Prüfung des Weinessig.“ Der Weinextrakt kann in nach der Schnellessigfabrikation oder nach dem Orleansverfahren erhaltenem Weinessig ganz oder teilweise verschwinden, weshalb kein Schluß auf die ursprünglich zugesetzte Weinmenge gezogen werden kann. Ähnliches gilt für die Weinsalze. (Schluß folgt.)

## Zur Kenntnis der Cellulase.

Von H. Euler.

(Eingeg. 18/12. 1911.)

Unter denjenigen Enzymen, welche höhere Kohlenhydrate angreifen, wird stets die Cellulose angeführt, welche auch als Cytase bezeichnet wird. Dem erstenen Namen entsprechend soll dieses Enzym Cellulose spalten.

Bei der Ausarbeitung meiner „Allgemeinen Chemie der Enzyme“<sup>1)</sup> ist es mir aufgefallen, daß die Beweise dafür, daß eine enzymatische Hydrolyse der Cellulose je beobachtet wurde, recht mangelhaft sind. Die Angaben, welche in dieser Hinsicht vorliegen, sind folgende:

Nach einer Reihe von Beobachtungen werden die Zellwände vieler Pflanzen und Samen durch Pilze angegriffen und aufgelöst<sup>2)</sup>. Die ersten Stu-

dien über Cellulase aus Pilzen stammen von De Bary<sup>3)</sup>, welcher fand, daß ein Pilz *Botrytis vulgaris* die Fähigkeit besitzt, Wurzeln und selbst Stämme lebender Pflanzen anzugreifen, wobei nach dem Ergebnis der mikroskopischen Prüfung die Mittellamelle zerstört und die Zellwände aufgeweicht wurden. Aus den Mycelien des Pilzes sowie aus dem Saft, welcher aus den vom Pilze angegriffenen Wurzeln ausgepreßt werden kann, ließ sich ein Stoff gewinnen, welcher ebenfalls den Zerfall der Zellwände herbeiführt, und zwar ein Enzym, denn nach dem Erhitzen des Saftes war diese Fähigkeit verschwunden.

Ein ähnliches Enzym findet sich nach Untersuchungen von Marshall Ward<sup>4)</sup> in einem Pilz des Geschlechtes *Botrytis*, das auf Lilienarten wächst. Aus den keimenden Sporen dieses Pilzes wachsen Hyphen aus, aus welchen das Enzym in Tropfen abgeschieden wird. Auch dieses Enzym greift vorzugsweise die Mittellamellen zwischen den Zellen an.

Eine sehr gründliche Studie verdankt man Schellenberg<sup>5)</sup>. Er hob hervor, daß die Auflösung der echten Cellulose von derjenigen der Hemicellulosen streng zu unterscheiden ist. „In vielen Fällen, wo man von der Lösung echter Cellulose gesprochen hat, handelt es sich um die Lösung von Hemicellulosen. Aber auch gegen diese Körper zeigen die Pilze im Lösungsvermögen große Differenzen. Man ist gezwungen, wenigstens vier verschiedene Fermente für die Lösung der verschiedenen Hemicellulosen anzunehmen.“

Eine zweite Gruppe von Cellulasen oder Cytasen ist in höheren Pflanzen gefunden worden; man verdankt die ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand H. T. Brown, Morris und Escome. Brown und Morris<sup>6)</sup> entdeckten derartige Enzyme in keimenden Gerstenkörnern. Sie fanden, daß bei der Keimung die Zellwände früher aufgelöst werden als die Stärke. Die Cytase gewannen die genannten Forscher in der Weise, daß sie in einen Auszug von Malz Schnitte von Gerstenkörnern oder Kartoffeln legten, deren parenchymatisches Gewebe nach etwa einem Tage zerstört wurde, wobei die Zellwände verschwanden oder eine starke Veränderung erfuhrten<sup>7)</sup>. Die Cytase von Brown und Morris ist nur imstande, unveränderte Zellwände anzugreifen und ohne Einwirkung auf verholzte Pflanzen gewebe. Weitere Angaben über Cellulasen findet man in den Untersuchungen von Green<sup>8)</sup>, Gardiner, Elving, Grüss, Schulze u. a.; es würde zu weit führen, hier auf diese Arbeiten näher einzugehen. Was die Abbauprodukte angeht, so sind Mannose, Galaktose, Glucose, Arabinose, Xylose und Pektinsäuren erhalten worden. Schulze fand in den verdickten Wänden der Kotyledonenzellen von *Lupinus luteus* Galaktose und vermutlich Arabinose.

<sup>3)</sup> Bot. Ztschr. 1886, 377.

<sup>4)</sup> Ann. of. Botany 2, 319 (1888).

<sup>5)</sup> Flora 98, 257 (1908).

<sup>6)</sup> J. Chem. Soc. 57, 453 (1890).

<sup>7)</sup> Dieses Ergebnis ist von Reinitzer bestritten werden.

<sup>8)</sup> Phil. Trans. 39, 179 (1887).

<sup>96)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 20, 193—208.

<sup>97)</sup> Sonderabdruck aus d. Mitt. d. deutschen Weinbauvereins 1910.

<sup>98)</sup> Chem.-Ztg. 34, 1090—1091.

<sup>1)</sup> Wiesbaden, Bergmann, 1910.

<sup>2)</sup> Die ältesten größeren Untersuchungen über die Einwirkung von Pilzen auf Holz stammen wohl von Kühn und von Hartig.

Im allgemeinen kann man wohl sagen, daß die Reservekohlenhydrate, welche (ungerechtfertigt) als Reservecellulose bezeichnet werden, aus Mannanen und Galaktanen bestehen, neben welchen auch Pentosane vorkommen.

Wie man nun auch Cellulose definieren will, ob als Kondensationsprodukt der Cellose, oder ob man mit P. Klassen annimmt, daß auch Pentosen zum Aufbau der eigentlichen Cellulose dienen können und die Unlöslichkeit des Produktes in gewissen Calciumsulfatlösungen als Charakteristikum ansieht, so dürfte feststehen, daß bis jetzt kein Fall einer enzymatischen Spaltung von reiner Cellulose nachgewiesen worden ist, weder durch Enzyme von Pilzen, noch von denen höherer Pflanzen.

Andererseits deuten die vorliegenden botanisch-physiologischen Beobachtungen darauf hin, daß keine Cellulose von Bakterien und Pilzen wirklich angegriffen werden kann.

Nun bilden für diesbezügliche enzymologische Versuche die Hemicellulosen wie auch die Oxy- und Hydrocellulosen ein wenig geeignetes Versuchsmaterial; erstere wegen der schwankenden Zusammensetzung, letztere, da sie trotz der unterschiedenen Fortschritte, welche man den eingehenden Untersuchungen Schwalbes verdankt, doch noch nicht endgültig definiert sind, und außerdem sind alle diese Produkte in Wasser so wenig löslich, daß die Reaktionen im heterogenen System untersucht werden müßten, was die Verhältnisse sehr kompliziert.

Viel besser eignen sich zu einer systematischen Untersuchung der Cellulasen, welche wohl, wie die Amylasen eine Enzymgruppe bilden, die Spaltprodukte der Cellulose, welche bei deren Behandlung mit starker Schwefelsäure entstehen und als Cellulosedextrine bezeichnet werden. Mit einem Material, welches im wesentlichen aus solchen Dextrinen bestand, sind vor 2 Jahren im hiesigen Laboratorium einige vorläufige Versuche ausgeführt worden, deren wesentliches Ergebnis hier mitgeteilt sei.

Schwedisches Filterpapier wurde bei 30° in 75%iger Schwefelsäure während etwa 6 Stunden behandelt; vom ungelösten Rückstand wurde abdekantiert, die Lösung wurde unter Zusatz von Eis verdünnt, die Schwefelsäure mit Kalk und Baryt ausgefällt, und die Lösung während einer Woche gegen fließendes Wasser dialysiert. Am 8. Tage war der Zucker ziemlich vollständig entfernt. Die Lösung wurde nun im Vakuum eingengegt; sie enthielt dann rund 7% Trockenrückstand, welcher verschwindend wenig Asche enthielt. Es konnte angenommen werden, daß der Rückstand aus einem Gemisch von Cellulosedextrinen bestand.

Das Reduktionsvermögen der Lösung wurde nach Bertrand untersucht; es entsprach 1 g Trockensubstanz bei drei verschiedenen Darstellungen folgenden Werten:

0,19 g Cu<sub>2</sub>O, 0,15 g Cu<sub>2</sub>O, 0,16 g Cu<sub>2</sub>O. 20 ccm der in bezug auf Dextrine 7%ige Lösung wurden mit 5 ccm Saft, welcher aus dem Mycelium des Hausschwammes, *Merulius lacrimans*, direkt ausgepreßt worden war, zugesetzt. Diese Mischung blieb bei 25° 3 Tage stehen und schied in dieser Zeit leichte Flocken ab, welche nicht berücksichtigt wurden. Nach 20, 38 und 52 Stunden wurden der Mischung Proben entnommen. Die Reduktionswerte waren die folgenden:

Reaktionszeit Stunden	Parallelversuch			
	I unkorr.	I korrig.	II unkorr.	II korrig.
0	0,0605	0,0520	0,0640	0,0555
20	0,0556	0,0471	—	—
38	—	—	0,0485	0,0400
52	0,0481	0,0396	—	0,0519

Die Korrektion bezieht sich auf die Reduktion, welche durch den Saft allein hervorgerufen wurde; vermischt man nämlich 20 ccm Wasser und 5 ccm Meruliussaft und entnahm der Mischung 5 ccm, so ergab die Reduktion 0,0085 g Cu<sub>2</sub>O.

Leider war es nicht möglich, den Saft bzw. die Mischung des Saftes mit der Dextrinlösung so klar zu erhalten, daß die Änderung der optischen Drehung des Gemisches hätte verfolgt werden können.

Das Reduktionsvermögen der Lösung nahm, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, unter der Einwirkung des Meruliusaftes unzweifelhaft zu. Daß diese Wirkung eine enzymatische war, wurde noch dadurch festgestellt, daß ein Parallelversuch mit erhitzen Saft angestellt wurde. Der Effekt erwies sich hier sehr viel kleiner. Es kann also kaum einem Zweifel unterliegen, daß der Meruliusaft eine Cellulosedextrinase enthält; wie sich dieselbe zu Stärkedextrinen verhält, bleibt zu untersuchen. Andererseits sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß hier ein Gemisch verschiedener Dextrine zur Verwendung kam, und daß ein eingehenderes Studium der Cellulosedextrine erst unternommen werden kann, wenn eine Fraktionierung dieser Dextrine gelungen ist. Eine diesbezügliche Arbeit liegt von Höning u. Schubert vor (Monatsh. f. Chem. 6 u. 7; 1886). Neuere, orientierende Versuche in dieser Richtung hat phil. Lic. C. A. Yllner<sup>9)</sup> ausgeführt; sie werden im hiesigen Laboratorium in verschiedener Richtung, besonders hinsichtlich ihres Verhaltens zu Enzymen weitergeführt werden. [A. 219.]

Stockholm, Högskolan.

<sup>9)</sup> Diese Z. 25, 103 1912.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Vereinigte Staaten von Amerika. Die Produktion von Blei hat nach dem von C. E.

Siebenthal verfaßten Bericht des geologischen Amtes i. J. 1910 (1909; 1908) — in 1000 t von 907,2 kg angegeben — 470 (448; 396) t betragen und zwar aus inländischen Erzen und Rohblei 362 (345; 299), aus ausländischen Erzen 77 (74; 40) und