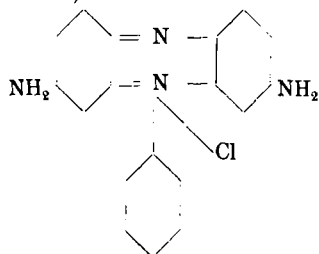
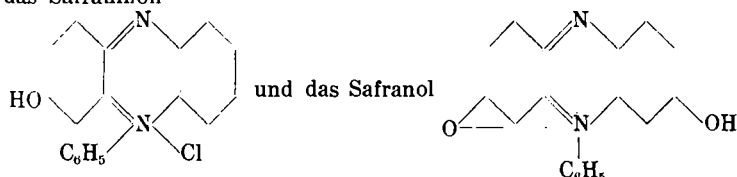


die Konstitution der Safranine und anderer Desensibilisatoren anlangt, so haben E. König und der Verfasser sich folgende Ansicht gebildet: Da das Phenosafranin, dem die Konstitutionsformel:



zukommt, der einfachste Vertreter der Safranine ist, lag es natürlich nahe, auch andere, kompliziertere Safraninfarbstoffe zu untersuchen, deren Nuancen von scharlachrot bis violett gingen. Lüppo-Cramer vermutete, daß die Aminogruppen beim Zustandekommen der desensibilisierenden Wirkung besonders beteiligt seien. Wir ersetzten daher zunächst die Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Methylgruppen und prüften das Dimethylphenosafranin und das Tetramethylsafranin. Lüppo-Cramer fand, daß diese beiden Farbstoffe ungefähr ebenso wirksam sind wie das Phenosafranin. Dieses Resultat widersprach nicht der Aminogruppentheorie, denn die Einführung von Methyl in die Aminogruppen pflegt auch sonst an den chemischen Eigenschaften eines Körpers nicht viel zu ändern.

Auch das Tolusafranin, das sich ebenso vom Toluidin ableitet wie das Phenosafranin vom Anilin, verhält sich genau wie das Phenosafranin. Zum Zwecke der weiteren Prüfung der Aminogruppentheorie ersetzten wir die Aminogruppen des Safranins stufenweise durch Sauerstoff oder Hydroxyl. Die so entstehenden Farbstoffe sind das Safraninon



welch letzteres gar keine Aminogruppe mehr enthält. In der Tat erwies sich das Safraninon noch als schwacher Desensibilisator, und das Safraninol wirkte überhaupt nicht mehr desensibilisierend.

Farbstoffe anderer Klassen, die mehrere Aminogruppen enthalten, wie z. B. das Chrysoidin, zeigten sich einigermaßen wirksam; Kongorot verhielt sich völlig neutral. Vorläufig scheint es, als seien unter den Farbstoffen, die sich vom Chinonimid ableiten, besonders starke Desensibilisatoren zu finden. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Oxydationsprodukte von Entwicklern wie Amidol und para-Phenyldiamin, an denen Lüppo-Cramer zuerst die Desensibilisierung beobachtete, unzweifelhaft in die Klasse der Chinonimide gehören.

[A. 19.]

## Über die Entstehung von Dextrinen bei der Inversion der Saccharose.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Fortsetzung von Seite 67.)

In der Tafel 11 habe ich nun die Reduktionszahlen aus verschiedenen Gärreihen, soweit mir diese nach der Art ihrer Ausführung genügend vergleichbar schienen, nach steigenden U-Zahlen der verwendeten Kunstthone geordnet. Diese Übersicht zeigt folgendes:

Die Reduktionskraft der nicht vergorenen Stoffe wird durch die „verschärfte Inversion“ (nämlich  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen in siedendem Wasser mit 1 ccm rauchender Salzsäure auf 20 ccm der stark verdünnten Lösung) im durchschnittlichen Verhältnis von 6 zu 10 ( $\frac{Iv}{In} = 0,585$ , Spalte 5) erhöht. Eine Verschiebung dieses Verhältnisses mit dem Wechsel der U-Zahlen ist nicht sehr deutlich wahrzunehmen, doch scheint die Erhöhung mit wachsendem U zuzunehmen, die Zahl  $\frac{Iv}{In}$  also kleiner zu werden. Wenn dies zutreffen sollte, so würden also um so leichter invertierbare Dextrine entstehen, je stärker die Veränderung des Invertzuckers ist. Verfolgt man dies noch weiter, indem man sich den zeitlichen Verlauf der verschiedenen Vorgänge nebeneinander: der Inversion, der sogenannten Reversion (also Dextrinbildung) und einer vorauszu sehenden weiteren Einwirkung der Säure auf die so entstandenen Kohlehydrate bei länger fortge-setzter Erhitzung vergegenwärtigt, so scheint hervorzugehen, daß die zuletzt erwähnte Umwandlung auch eine merkliche Rolle spielt, und damit wird der äußerlich so einfach ausschende Vorgang immer verwickelter.

Desto bestimmter ergibt sich aus der Tafel 11 die verhältnismäßige Abnahme des Reduktionsvermögens der Gärückstände, sowohl vor wie nach der verschärften Inversion, je höher die U-Zahl steigt. Von etwa 1,3 fällt  $\frac{Iv}{U}$  bis auf 0,3 und  $\frac{In}{U}$  von mehr als 2 auf unter 0,6. Sowohl die U-Zahlen wie die I-Zahlen beruhen auf der Berechnung der un-

Tafel 11. Die reduzierenden Stoffe der Rückstände aus verschiedenen Gärreihen und deren Verhältnis zu den U-Zahlen der Ausgangstoffe.

(Nach steigenden U-Zahlen geordnet.)

Unterschiede	U	„Invertzucker“ im Gärückstand vor   nach der Inversion (auf 100 Ausgangstoff)		Verhältnis der reduzierenden Stoffe vor und nach der Inversion	Verhältnis der reduzierenden Stoffe vor   nach der Inversion zu den Unterschieden	
		Iv	In		$\frac{Iv}{U}$	$\frac{In}{U}$
1	1,1	1,45	2,67	0,54	1,36	2,52
2	1,32	3,31	4,51	0,74	2,52	3,42
3	1,9	2,60	3,75	0,69	1,37	1,98
4	2,0	2,20	3,85	0,57	1,15	2,01
5	2,2	2,50	4,32	0,58	1,18	2,04
6	2,85	3,24	5,15	0,63	1,18	1,88
7	2,92	3,28	5,01	0,66	1,12	1,72
8	3,1	2,78	5,13	0,54	0,93	1,71
9	3,6	4,65	6,55	0,71	1,31	1,86
10	5,28	3,09	4,29	0,72	0,60	0,83
11	5,65	4,00	8,30	0,48	0,72	1,49
12	6,05	2,83	6,25	0,45	0,47	1,03
13	6,27	3,16	6,05	0,52	0,50	0,96
14	7,1	5,21	10,42	0,50	0,74	1,48
15	7,13	2,92	7,08	0,41	0,41	0,99
16	8,84	4,73	5,93	0,80	0,55	0,69
17	10,39	3,61	8,45	0,43	0,35	0,81
18	10,8	4,00	5,32	0,75	0,37	0,49
19	12,0	3,75	(7,17)	(0,52)	0,31	(0,60)
20	14,1	4,58	6,38	0,72	0,32	0,45
21	15,19	4,75	10,52	0,45	0,31	0,69
22	15,45	4,69	9,96	0,47	0,30	0,64
				Mittel 0,585		

bekannten Stoffe als „Invertzucker“, und es darf angenommen werden, daß diese Stoffe vor und nach der Gärung dieselben sind, indem die Hefe sie nicht verändert. Die Hefe selbst liefert, wie die Leerversuche (Tafel 5 s. S. 62) zeigen, nur geringe Mengen reduzierender Stoffe und voraussichtlich in jeder Versuchsreihe immer die gleichen. Folglich beweist die allmähliche Veränderung des Verhältnisses  $\frac{Iv}{U}$  oder  $\frac{In}{U}$ , daß wir

es mit mindestens zwei verschiedenen unvergorenen Stoffen zu tun haben, die in ihrem Reduktionsvermögen voneinander abweichen und bei der Herstellung der Kunstthone in verschiedenen Mengenverhältnissen auftreten, je nachdem mehr oder weniger stark überinvertiert wird, und zwar entstehen um so schwächer auf Fehlingsche Lösung wirkende Gemische dieser Stoffe, je höher die U-Zahlen steigen, oder mit anderen Worten, die Menge der weniger reduzierenden Dextrine überwiegt die der kräftiger angereichen, je schärfer die Einwirkung der Säure und der Erhitzung sich geltend macht.

Hält man diese Tatsache mit dem vorhin aus den Verhältnissen  $\frac{Iv}{In}$  gezogenen Schluß (s. Tafel 10 S. 66) zusammen, so würde sich ergeben, daß die an sich schwächer reduzierenden Dextrine bei der verschärften Inversion schneller an Reduktionskraft zunehmen, als die anderen; dies ist allerdings recht wohl denkbar.

Aus der Spalte 32 der großen Gärtafeln 6—9 (s. S. 64—65) ist nun zu ersehen, welche gewaltigen Mengen von organischen Stoffen auf 100 g Zucker in den vergorenen Maischen zurückblieben. (Hierbei ist unter „Zucker“ der Trockengehalt der verschiedenen Sirupe nach Maßgabe der an ihnen festgestellten Ballinggrade zu verstehen.) In den Versuchsreihen Z 2 und Z 3 erreichen sie fast ein Drittel der eingeführten Trockenstoffe, bei U-Zahlen im Betrage von ungefähr 15. Jedoch sind von diesen Gehalten noch die organischen Stoffe abzuziehen, welche die Hefe an sich, d. h. bei der Vergärung reiner Saccharose liefert, die also der U-Zahl Null entsprechen, und die in den Tafeln mit H bezeichnet werden. So entstehen die in der Spalte 33 abzulesenden Werte  $O \div H$ , die immer noch bis zu 25% auf „Zucker“ steigen und nunmehr mit den U-Zahlen in Beziehung gebracht werden dürfen. Das Verhältnis

$\frac{U}{O \div H}$  (Spalte 34) gibt somit an, welcher Bruchteil der unvergärbaren Stoffe in den U-Zahlen, also den analytisch ermittelten Unterschieden zwischen Trockenmasse (Ballinggraden) und Gesamtzucker (Reduktionsvermögen nach der Clerget-Inversion mit einem kleinen Abzug für Mindergehalt der sogenannten Saccharose) zutage tritt. Diese Zahlen sind deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sie uns einen Begriff von dem geringen tatsächlichen Wert der bisherigen Analysenangaben beibringen. Ich lege auf die Gleichmäßigkeit dieser Verhältniszahlen in den Tafeln 6 und 7 — meistens 0,47—0,50 — kein besonderes Gewicht, weil bei den mancherlei unvermeidlichen Ungenauigkeiten der Berechnung eine so große Übereinstimmung immerhin nur als eine zufällige erscheinen kann. Auch vermißt man in den Tafeln 8 und 9, und besonders in der Versuchsreihe Z 1, eine ähnliche

Gleichförmigkeit, ohne daß ein zwingender Grund vorläge, dies auf die höheren U-Zahlen zu schieben.

Die Tafel 8 bietet allerdings auch sonst noch bemerkenswerte Abweichungen. So wechseln die Verhältnisse  $\frac{Iv}{U}$  und  $\frac{In}{U}$  außerordentlich stark und deuten damit an, daß bei einer Erhitzung dünnerer Zuckerlösungen (der Ausgangsstoff hatte nur 65° Balling) mit wenig Salzsäure während längerer Dauer viel mannigfaltigere Umwandlungen vor sich gehen, als wenn man hochgesättigte Sirupe selbst mit erheblich größeren Säuremengen behandelt. Dies ist nicht schwer zu begreifen, denn bei geringem Wasser- und hohem Säuregehalt wird offenbar die Dextrinbildung von Anfang an in eine bestimmte Richtung gedrängt, die sie bei stärkerer Verdünnung erst nach längerer Einwirkung annimmt. Hier zeigt sich freilich auch sehr deutlich, daß in dünneren Sirupen anfangs schwerer invertierbare Dextrine und erst später leichter umwandelbare entstehen, denn das Verhältnis  $\frac{Iv}{In}$  (Spalte 21) sinkt von 0,76° über 0,735 und 0,655 auf 0,52 bei sechsstündiger Erhitzung auf 95° mit 0,06% HCl herab. Während die U-Zahlen von 1,3 bis auf 6,3 steigen, bleibt die Summe des Reduktionsvermögens (Spalte 35) sich fast gleich, und somit kommt hier auf die Einheit der U-Zahl eine immer schwächer werdende Gesamtreduktion ( $\frac{Iv}{U}$  in Spalte 43) je länger die Sirupe erhitzt worden sind. So kommt es, daß auch die Verhältnisse  $\frac{U}{O-H}$  (Spalte 34) in dieser Gärreihe (Z 1) nicht gleichbleibend, sondern regelmäßig ansteigend befunden werden und zwar in viel stärkerem Grade, als in den, mit vorher eingedicktem Kandisstüzel hergestellten Kunstthonigen der Reihen Z 2 und Z 3. Es muß weiteren Forschungen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob ein ähnlicher Gegensatz zwischen Zuckerlösungen von verschiedener Sättigung stets beobachtet werden kann, wie er hier zwischen der Reihe Z 1 und den anderen hervortritt.

Schließlich mag noch darauf hingewiesen sein, daß die Zahlen  $\frac{I}{O-H}$  (Spalten 36—42) uns eine Anschauung davon geben, wie stark das Reduktionsvermögen der unvergärbaren Stoffe im Vergleich mit dem des Invertzuckers ist. Dies wird dadurch ermöglicht, daß in den Spalten 35—38 die Reduktionen der Gärungsrückstände (nach dem Kupferrückstandsvermögen des reinen Invertzuckers bemessen und deshalb als „Invertzucker“ ausgedrückt) auf 100 g „Zucker“ oder Trockenstoffe umgerechnet und dann durch die Zahlen der Spalte 33 geteilt sind. Würden also die von den Kunstthonigen herrührenden unvergärbaren Stoffe aus Invertzucker bestehen oder sich wenigstens durch die verschärfte Inversion vollständig in diesen zurückverwandeln, so müßte das Verhältnis  $\frac{I}{O-H} = 1$  sein. In der Tat nähern sich die Versuchsergebnisse in den Spalten 40 und 42 dieser Zahl bei den Sirupen K und S, also den am mildesten behandelten, und fallen bei der Steigerung der Dextrinbildung mit bemerkenswerter Regelmäßigkeit ab, wie die Tafel 12 es in bequemer Form übersehen läßt, da sie nach steigenden U-Zahlen angeordnet ist.

Tafel 12. Die Verhältniszahlen  $\frac{I}{O-H}$  nach der Höhe der U-Zahlen geordnet.

Zeichen	U-Zahl	$\frac{Iv}{O-H}$		$\frac{In}{O-H}$	
		im Durchlauf	im Sirup	im Durchlauf	im Sirup
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
K	1,1	0,53	0,53	0,98	0,99
Z 1 b	1,32	0,66	0,60	0,90	0,83
S	1,9	0,79	0,77	1,14	1,13
J	2,0	0,52	0,55	0,91	0,91
H	2,2	0,54	0,55	0,93	0,91
R	2,85	0,54	0,53	0,86	0,85
Z 1 d	2,92	0,51	0,45	0,78	0,70
O	3,1	0,45	0,46	0,82	0,85
N	5,65	0,36	0,39	0,75	0,74
Z 2 b	6,05	0,31	0,29	0,68	0,67
Z 1 f	6,27	0,32	0,28	0,60	0,55
P	7,1	0,36	0,37	0,72	0,67
Z 3 b	7,13	0,28	0,26	0,67	0,69
Z 2 d	10,39	0,25	0,23	0,59	0,61
Z 3 d	12,0	0,23	0,23	(0,43)	0,52
Z 2 f	15,19	0,24	0,22	0,54	0,57
Z 3 f	15,45	0,23	0,22	0,50	0,53

Die in Kunstthonigen mit sehr niedrigen U-Zahlen enthaltenen Dextrine besitzen also nach Angabe der Spalten 3 und 4 der Tafel 12

<sup>9)</sup> Nämlich bei dem Leerversuch in dieser Tafel. Auch die Leerversuche in Tafel 5 ergaben geringe Mengen von Stoffen, deren Reduktionsvermögen durch die verschärfte Inversion erheblich gesteigert werden konnte.

ein etwa halb so starkes Reduktionsvermögen wie Invertzucker gegenüber Fehlingscher Lösung, und bei hoher Steigerung der Dextrinmenge bleibt nur noch ein Viertel übrig. Nach der verschärfte Inversion (Spalten 5 und 6) erreicht die Reduktionskraft in den letzteren nur die Hälfte derjenigen des Invertzuckers. (Durch längere Fortsetzung der Erhitzung mit Salzsäure in stark verdünnter Lösung, nämlich die sogenannte Dextrin-Inversion, läßt sich jedoch auch in diesen Fällen die Kupferrückstandsvermögen noch bedeutend weiter steigern, so daß die U-Zahlen in den Untersuchungsbefunden verschwinden<sup>10)</sup>; man wolle also die „verschärfte“ halbstündige Inversion, deren Ergebnisse die Tafel 12 angibt, nicht mit der noch viel schärferen mehrstündigen Dextrin-Inversion verwechseln.) (Schluß folgt.)

## Chemische Technologie als Examensfach.

Von Dr. WALTHER SCHRAUTH,

Privatdozent an der Universität Berlin.

(Eingeg. 25./1. 1922).

In Nr. 1 dieser Zeitschrift wirft A. Binz von neuem die Frage auf, ob die chemische Technologie als ein besonderes Examensfach zulässig und nach welcher Richtung hin ihr gedanklicher Inhalt den Studierenden gegebenenfalls vorzutragen sei. Er unterscheidet hierbei eine im Rahmen der rein chemischen Vorstellung gegebene Schilderung der hauptsächlichsten chemisch-technischen Fabrikationsverfahren in Wort und Bild, zweitens eine entwicklungsgeschichtliche Darstellung des Gegenstandes und drittens eine Betrachtungsweise, die er selbst als „Wirtschaftschemie“ bezeichnet und welche, an die Rohstoffe und ihr Vorkommen anknüpfend, deren Weiterbehandlung vom weltwirtschaftlichen Standpunkt aus zum Gegenstand haben soll.

Daß technologische Vorlesungen gerade heute ein dringendes Bedürfnis sind, wird an sich niemand bezweifeln, wie der junge Chemiker in großtechnischen Betrieben zu beobachten Gelegenheit hatte. Es wirkt geradezu erschütternd, wenn der junge Doktor trotz des häufig mit „gut“ bestandenen Chemie-Examins beispielsweise den Geheimnissen eines Kondensstopfes völlig fassungslos gegenübersteht, oder wenn es ihm nicht möglich ist, die für einen Erwärmsungsprozeß notwendige Heizfläche, oder die für eine Dephlegmation erforderliche Kolonnenhöhe zu berechnen. Wer es erlebt hat, welche Hilflosigkeit oft solchen Aufgaben gegenüber Platz greift, wird es verstehen, daß speziell die chemische Industrie besonderen Wert darauf legen muß, daß die Technologie auch an den Universitäten mehr als bisher gepflegt und als Examensfach nicht nur zugelassen, sondern nach Möglichkeit bevorzugt behandelt wird. Die überwiegende Mehrheit aller Examenskandidaten ist in Rücksicht auf die heutigen Wirtschaftsnots von vornherein bemüht, so schnell wie möglich eine festbesoldete Anstellung im technischen Betriebe zu erhalten und auf die früher übliche, oft mehrjährige Assistententätigkeit, sehr zum eigenen Nachteil, zu verzichten. Damit aber wird es mehr denn früher erforderlich, daß zum wenigsten die Elemente des technischen Wissens festes Geistes-eigentum sind, wenn die Hochschule nach Absolvierung des Abschluß-examens verlassen wird.

Es bleibt deshalb zu erwägen, ob es mit Rücksicht hierauf nicht noch eine weitere Möglichkeit gibt, den gedanklichen Inhalt der chemischen Technologie so zum Vortrag zu bringen, daß die Studierenden einerseits eine charakteristische Darstellung des Lehrgegenstandes, andererseits aber gleichzeitig auch eine den späteren Ansprüchen der Technik entsprechende Einführung in die Elemente des technologischen Schaffens erhalten. Ein Überblick über die insgesamt in Industrie und Gewerbe zur Durchführung kommenden Fabrikationsverfahren kann natürlich niemals in diejenigen Einzelheiten vordringen, welche die Basis jeder technologischen Erkenntnis sind, es ist deshalb vielleicht wertvoller, irgendein Sonderkapitel der chemischen Technologie vorzutragen, hier aber dann all die Dinge von Grund aus zu beleuchten, welche beispielsweise für die Durchführung einer rationellen Wärmewirtschaft, für den Betrieb von Kraftmaschinen und Heizvorrichtungen maßgebend sind, oder welche die Grundlage für die hauptsächlich in Betracht kommenden allgemeinen Fabrikationsverfahren bilden. In einer Vorlesung über die Chemie und Technologie des Erdöls, oder die Chemie und Technologie der Fette, die keineswegs als ein zusammenhangloses technologisches Bruchstück zu erscheinen braucht, kann meines Erachtens sehr wohl auch dies alles so genügend beleuchtet werden, daß der Studierende gleichzeitig mit dem behandelnden Hauptgegenstand einen Eindruck der technischen Bedeutung und des wirtschaftlichen Wertes von Kohle, Dampf und Elektrizität erhält. Es kann weiter eine Darstellung der in technischen Betrieben verschiedenster Art üblichen Destillations- und Extraktionsverfahren oder eine Übersicht über die technisch bevorzugten Trennungsmethoden von flüssigen und festen Stoffen gegeben, es können die Grundzüge der Elektrochemie gestreift werden, ohne daß sich der Studierende, im Banne des Hauptgegenstandes, bewußt wird, daß ihm durch diese Vorlesung zwanglos die Elemente technischen Wissens überimpft werden sollen. In einer Vorlesung über die Technologie der Düngemittel kann die technische Erzeugung der höchstmöglichen und der erreichbaren tiefen Temperaturen (Kalkstickstoff), die technische Behandlung von Gasreaktionen (Haberverfahren), neben bergbautechnischen Fragen behandelt werden, und im Anschluß daran

<sup>10)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1921, a. a. O.