

A. Schlamm-Versuche.

Bevor die Resultate der Schwimmaufbereitung beschrieben werden, soll der Nachweis geführt werden, daß durch weitergehende Zerkleinerung und einfaches Schlämmen mit Wasser eine wesentliche Anreicherung der brennbaren Substanz unter den angewendeten Versuchsbedingungen nicht erzielt wurde. Als Ausgangsmaterial für alle Versuche diente ein Durchschnittsmuster eines Waschberges aus Mährisch-Osterauer Kohle, das wir dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Generaldirektors Dr.-Ing. e. h. A. Sonnenschein verdanken.

Das vorliegende Material enthielt:

1,5 % Wasser
24,5 % brennbare Substanz
74,0 % Asche.

Vom Rohaufwerk passierten:

10,8 % ein Sieb von weniger als 0,4 mm Maschenweite,
57,4 % ein Sieb von weniger als 7,5 mm und größer als 0,4 mm Maschenweite,

31,8 % passierten ein Sieb von 7,5 mm Maschenweite nicht mehr.

Das Material wurde nun in aus folgender Tabelle ersichtlichen Art aufbereitet:

	Korngröße	Proz. der ursprünglichen Menge	Brennbare Subst. %	Asche %	Anteil d. gesamt-brennb. Subst. i. %	Bemerkungen
I	<0,4 mm	10,8	34,3	64,2	15,2	unmittelbar abgesiebt
II	<0,4 "	22,7	34,9	63,6	32,3	Rückstand v. I in der Kugelmühle ohne Kugeln zerkleinert
III	<0,4 "	45,6	22,1	76,4	41,2	Rückstand v. II in der Kugelmühle zerkleinert
IV	<0,4 "	4,7	19,5	79,0	3,7	Rückstand v. III mit dem Hammer zerschlagen u. in der Kugelmühle weiter zerkleinert
V	>7,5 "	16,2	11,4	87,1	7,6	verworfen

Die Mischung I bis einschließlich IV, enthaltend 27,3 % brennbare Substanz und 71,2 % Asche (Korngröße < 0,4 mm), wurde mit Wasser in einem Standzylinder aufgeführt, nach 50" drei Viertel des Flüssigkeitsvolumens rasch abgehebert und in ihm, sowie im restlichen Teil der Anteil an Aschesubstanz und an brennbarer ermittelt. Es ergab sich:

	Proz. der ursprünglichen Menge	Brennbare Substanz	Asche	Anteil d. gesamt-brennbaren Substanz in %
Abgesetztes	49,0	21,9	76,6	42,7
Suspendiertes	34,8	34,7	63,8	49,7
Material von V	19,2	11,4	87,1	7,6

Durch Zerkleinern und Schlämmen ist demnach nur eine geringere Anreicherung (von 24,5 % auf 34,7 %) an brennbarer Substanz erzielt worden, wobei in den Abgängen die Hälfte der brennbaren Substanz verschwindet. Das einfache Schlammverfahren nach erfolgter Zerkleinerung führt demnach nicht zum Ziel.

B. Schwimmaufbereitung der Waschberge mit Benzol.

Das Ausgangsmaterial mit 24,5 % brennbarer Substanz und 74,0 % Asche (Verhältnis 1:3) wurde in der Kugelmühle zerkleinert, daß es ein Sieb von 0,15 mm Maschenweite passierte. Dann wurde das gefeinte Material mit einem Gemisch von Wasser und Benzol durchgeschüttelt, und nach erfolgter Trennung der Phasen die wässrige Schicht mit dem von ihr benetzten Material von der benzolischen Schicht und dem vom Benzol benetzten Materiale getrennt, und nach Vertreibung der Flüssigkeiten die Analyse durchgeführt. Es ergab sich folgender Befund:

	Proz. der ursprünglichen Menge	Brennbare Substanz in %	Asche %	Ausbringen an brennbarer Substanz in %
Wässrige Phase:				
taubes Gestein . . .	71,4	12,4	86,1	36,1
Benzol. Phase:				
Konzentrat	28,6	54,7	43,8	63,9

Eine Wiederholung der Aufbereitung des so erhaltenen Konzentrates mit Benzol und Wasser führte zu einem Konzentrat mit 71,4 % brennbarer Substanz.

C. Schwimmaufbereitung der Waschberge mit Rohpetroleum.

In gleicher Weise wie oben bei Anwendung von Benzol beschrieben, wurde die Trennung der brennbaren Substanz von den Aschebestandteilen mit Rohpetroleum durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

	Proz. der ursprünglichen Menge	Brennbare Substanz in %	Asche %	Ausbringen an brennbarer Substanz in %
Wässrige Phase:				
taubes Gestein . . .	78,0	13,5	85,0	43,0
Mineralöl-Phase:				
Konzentrat	22,0	63,5	35,0	57,0

Es ergibt sich hieraus, daß bei der Anwendung von Rohpetroleum der Kohlegehalt des Konzentrates, wie auch aus folgender Übersichtstabelle hervorgeht, etwas gestiegen, das Ausbringen etwas gesunken ist.

Verfahren	Ausbringen an brennbarer Substanz in %	Gehalt des Konzentrates an brennbarer Substanz in %
Schlammverfahren	49,7	34,7
Schwimmaufbereitung mit Benzol	63,9	54,7 bei nochmaliger Behandlung mit Benzol 71,4
Schwimmaufbereitung mit Petroleum	57,0	63,5

Außer den beiden Flotationsagentien, Benzol und Rohpetroleum, wurden mit gleichem Erfolge eine ganze Reihe von anderen Ölen, die teils zu den „Sammlern“, teils zu den „Schaumbildern“ gehören, angewandt. Verwendet wurde Maschinenöl, Paraffinöl, Rizinusöl, Terpentinöl u. a. m. Mit all diesen Stoffen fielen die Resultate gleichmäßig befriedigend aus, so daß die Schlußfolgerung gezogen werden kann, daß die Verwendung irgend eines beliebigen Oles möglich ist.

Die Untersuchungen sind im laboratoriumsmäßigen Maßstabe unter verhältnismäßig ungünstigen Bedingungen durchgeführt worden. Es steht außer Frage, daß bei Anwendung der Apparate und Erfahrungen, wie sie der Industrie zur Verfügung stehen, man sowohl nach der qualitativen wie nach der quantitativen Seite wesentlich bessere Ergebnisse erzielen kann. Es ist nach diesen Versuchen kein Zweifel, daß der Aufbereitung der Waschberge, welche Steinkohle und taubes Gestein enthalten, nach dem Schwimmaufbereitungsverfahren keine wesentlichen Schwierigkeiten im Wege stehen. Ungünstiger liegen allerdings die Verhältnisse bei Braunkohle und Torf. Hier ist die brennbare Substanz mit einer Wasserhülle umgeben, welche, bevor eine Trennung vom tauben Gestein mit Hilfe von Flotationsagentien ermöglicht werden kann, erst durch diese verdrängt werden muß. Das ist wohl möglich, aber etwas schwieriger durchzuführen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die in den Aufbereitungshalden, den Waschbergen vorhandene brennbare Substanz, welche ungefähr ein Viertel des Gewichtes der Waschberge ausmacht, nach dem Schwimmaufbereitungsverfahren weitgehend gewonnen werden kann, wodurch außerordentlich große Mengen Kohlesubstanz, welche bereits über Tage liegen, der Volkswirtschaft dienbar gemacht werden können. [A. 24.]

Über die Entstehung von Dextrinen bei der Inversion der Saccharose.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Fortsetzung und Schluß von Seite 71.)

VI. Die wirkliche Zusammensetzung der Kunsthonige.

Benutzt man die hiermit gewonnene Erkenntnis zur möglichsten Aufklärung der wahren Zusammensetzung von Kunsthonigen, so ergibt sich folgendes:

Der Einfachheit halber sei zunächst von der „Saccharose“ abgesehen. Beträgt das Reduktionsvermögen der Dextrine eines Kunsthonigs durchschnittlich nur die Hälfte von der gleichen Menge Invertzucker, so stellt die U-Zahl, wie schon aus dem früher berechneten Beispiel hervorgeht, die Hälfte des Dextringehaltes dar; reduzieren die Dextrine nur ein Viertel so stark, so ist die U-Zahl gleich drei Viertel der Dextrinmenge usw. Findet man also unter der letzteren Bedingung

z. B. $U = 12,00$ (wie bei Z 3 d in Tafel 9), so sind $\frac{12,00}{0,75} = 16,00\%$

Dextrine vorhanden. Der Invertzuckergehalt wird also um $16,00 - 12,00 = 4,00\%$ zu hoch gefunden; in Wirklichkeit sind also nur $66,25 - 4,00 = 62,25\%$ vorhanden. Die wirkliche Zusammensetzung des Kunsthonigs Z 3 d wäre hiernach:

Invertzucker 62,25 %
Saccharose 2,66 %
Dextrine 16,00 %
Trockenstoffe 80,91 %

Es kann jedoch keinem Zweifel unterliegen, daß man der Wahrheit noch näher kommt, wenn man den Unterschied zwischen den Balling-

graden und dem „Invertzucker“ als U-Zahl annimmt, also die Saccharose als nicht vorhanden, sondern nur als vorgetäuscht betrachtet. Unter dieser Voraussetzung habe ich die „wirkliche Zusammensetzung“ der vergorenen Kunsthonige berechnet, indem dabei die in

Spalte 3 der Tafel 12 zusammengestellten Reduktionsvermögen $\left(\frac{Iv}{O \div H}\right)$ der jeweilig vorhandenen Dextringemische zugrundegelegt wurden. So entstand die Tafel 13.

Tafel 13. Versuch zur Berechnung der „wirklichen Zusammensetzung“ der vergorenen Kunsthonige der Tafeln 6–9 (s. S. 64–65).

Zeichen	Ballinggrade °Bg.	Scheinbare Zusammensetzung				Reduktionskraft der Dextrine $\frac{Iv}{O \div H}$ r	Unterschied (6) + (4) U + S %	$1 - \frac{Iv}{O \div H} \cdot \frac{U + S}{Dx}$ $1 - r$	„Wirkliche Gehalte“	
		Invertzucker I %	Saccharose S %	Gesamtzucker I + S %	Unterschied U %				Invertzucker I %	Dextrine Dx %
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
J	78,2	73,2	3,0	76,2	2,0	0,52	5,0	0,48	67,79	10,41
H	78,0	71,6	4,2	75,8	2,2	0,54	6,4	0,46	64,09	13,91
R	77,9	71,15	3,9	75,05	2,85	0,54	6,75	0,46	63,22	14,68
O	82,5	76,1	3,3	79,4	3,1	0,45	6,4	0,55	70,87	11,63
N	81,5	71,65	4,2	75,85	5,05	0,36	9,85	0,64	66,10	15,40
P	80,4	69,3	4,0	73,3	7,1	0,36	11,1	0,64	63,06	17,34
Z 1 b	70,59	67,80	1,47	69,27	1,32	0,66	2,79	0,34	62,39	8,20
d	72,43	67,80	1,71	69,51	2,92	0,51	4,63	0,49	62,98	9,45
f	72,65	64,20	2,18	66,38	6,27	0,32	8,45	0,68	60,23	12,42
Z 2 b	82,83	74,50	2,28	76,78	6,05	0,31	8,33	0,69	70,75	12,08
d	82,37	68,80	3,18	71,98	10,39	0,25	13,57	0,75	64,27	18,10
f	81,80	63,95	2,66	66,61	15,19	0,24	17,85	0,76	58,30	23,50
Z 3 b	81,21	70,85	3,23	74,08	7,13	0,28	10,36	0,72	66,81	14,40
d	80,91	66,25	2,66	68,91	12,00	0,23	14,66	0,77	61,86	19,05
f	80,58	62,95	2,18	65,03	15,45	0,23	17,63	0,77	57,68	22,90

Zur Erläuterung der Berechnung diene folgendes: Bezeichnet man das Reduktionsvermögen des Dextringemisches Dx im Vergleich zu demjenigen des Invertzuckers mit r (Spalte 7), so ist nach dem vorher Gesagten

$$U = (1-r)Dx,$$

und wenn man die Saccharose als in Wirklichkeit nicht vorhanden betrachtet

$$U + S = (1-r)Dx,$$

und hieraus ergibt sich

$$1-r = \frac{U+S}{Dx} \text{ (Spalte 9), sowie } Dx = \frac{U+S}{1-r} \text{ (Spalte 11).}$$

Zieht man sodann $Dx - (U + S)$ von dem in Spalte 3 angegebenen scheinbaren Invertzuckergehalt ab, so kommt man zu dem „wirklichen Invertzuckergehalt“ (Spalte 10), und dieser muß zusammen mit dem „Dextringehalt“ (Spalte 11) wieder die Zahl der Ballinggrade (Spalte 2) ergeben.

Die hier errechneten Dextringehalte sind, namentlich bei den gelinde behandelten Kunsthonigen J bis P, erstaunlich hoch, und ich hebe deshalb nochmals hervor, daß die unvermeidlichen Mängel einer so verwickelten Untersuchung und Berechnung selbstverständlich um so mehr dazu beitragen konnten, diese Zahlen in die Höhe zu treiben, je kleiner die Gärückstände waren, und je mehr demzufolge die von der Hefe selbst herrührenden Rückstände einen störenden Einfluß auszuüben vermochten.

Es liegt nun sehr nahe zu behaupten, diese bei J bis P errechneten Dextringehalte seien ganz unwahrscheinlich hoch, und deshalb sei auch die Voraussetzung falsch, daß ein Rest von unveränderter Saccharose in den Kunsthonigen nicht mehr vorhanden sein sollte. In der Tat hat die Schlußfolgerung für diese Fälle etwas bestechendes, aber immerhin beruht sie doch nur auf unserer vorgefaßten Meinung, daß bei der anscheinend sehr gelinden Behandlung der Saccharose mit geringen Mengen Salzsäure eine so starke Kondensation noch nicht auftreten könne, und vielleicht sind gerade diese Versuche geeignet, das Gegenteil zu beweisen. Weitere Erforschung dieser wissenschaftlich und praktisch wichtigen Umwandlung muß uns darüber aufklären. Bei den Proben Z 1 b bis Z 3 f erscheint mir dagegen die Entstehung von Dextrinen im Inversionsgemisch bis zu Mengen von 23,5% durchaus glaublich. Schon die starke Herabsetzung der Süßigkeit weist darauf hin, wie groß der Anteil von Invertzucker sein muß, der eine Veränderung erlitten hat.

Die allmähliche Veränderung des Verhältnisses $\frac{Iv}{U}$ oder $\frac{In}{U}$ mit dem Steigen der U-Zahlen (Tafel 11, S. 70) beweist, daß wir es mit mindestens zwei verschiedenen unvergorenen Stoffen zu tun haben, die in ihrem Reduktionsvermögen voneinander abweichen und bei der Herstellung der Kunsthonige in verschiedenen Mengenverhältnissen auftreten, je nachdem mehr oder weniger stark „überinvertiert“ wird.

Eine solche „Überinversion“ — wenn diese Bezeichnung auf alle die Fälle ausgedehnt wird, in denen die Untersuchung nach dem bisher üblichen Verfahren zu einer U-Zahl führt — läßt sich wohl auch bei der sorgfältigsten Bereitung des Kunsthonigs in den Fabriken kaum vermeiden, wie die Zusammensetzung normaler Erzeugnisse in der Tafel 1 zeigt. Ferner machte ich einen Gärversuch mit einem in meiner Gegenwart in der Fabrik der Firma Dr. Schramm & Schaeffer mit größter Vorsicht behandelten Sude. Die Probe wurde unmittelbar nach Vollendung der Inversion entnommen und wies trotz so-

fortiger Abkühlung eine U-Zahl von 2,0 auf. Sie ließ bei der Vergärung ungefähr 5,6 von 100 Zucker an organischen Trockenstoffen zurück, die ein Reduktionsvermögen gleich der Hälfte dieser Menge an Invertzucker besaßen. Bei der „verschärften“ Inversion stieg das Reduktionsvermögen auf 0,9 desjenigen des Invertzuckers. Auch die Kunsthonige, welche ich selbst im kleinen wiederholt unter milden Bedingungen (geringe Säuremenge, gelinde Wärme, möglichst kurze Erhitzung) herstellte, zeigten ganz ähnliche Erscheinungen.

Die vollständig vergorenen Flüssigkeiten besaßen fast ohne Ausnahme schwache Linksdrehung, die durch die „verschärfte“ Inversion stets mindestens ein wenig, häufig aber auch auf den doppelten bis vierfachen Betrag nach links stieg (siehe die Tafeln 6–9!). Nach dem Eindicken waren die Gärflüssigkeiten zu dunkel, um polarisiert werden zu können und ließen sich durch die bekannten Klärmittel, von denen Kohle ausgeschlossen bleiben mußte, nicht genügend aufhellen. —

VII. Welche Dextrine sind im Kunsthonig enthalten?

Es bleibt nun schließlich die Frage zu erörtern, ob schon Stoffe bekannt sind, deren Entstehung durch die Kondensation vermutet werden kann. Es finden sich Angaben über drei Stoffe, die solche Eigenschaften besitzen, wie man sie an den Gärungsrückständen feststellen kann, und die durch Einwirkung geringer Säuremengen auf chemisch reine Dextrose oder Lävulose erhalten wurden.

Zunächst kommt die Isomaltose in Betracht, ein aus zwei Molekeln Dextrose entstehender, jedoch der Maltose ganz unähnlicher, vielmehr dextrinartiger Körper, der völlig unvergärbbar ist. Gemeint ist hier der von E. Fischer¹¹⁾ durch Kondensation von Traubenzucker mit Salzsäure erhaltene Stoff; dieser ist jedoch etwa ebenso stark rechtsdrehend, wie Saccharose und kann also in den schwach linksdrehenden vergorenen Flüssigkeiten wohl nur in geringer Menge und neben einem anderweitigen, linksdrehenden Stoff enthalten sein. Das Reduktionsvermögen der Isomaltose ist etwa zwei Drittel so groß, wie das des Invertzuckers. Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren geht sie wieder in Dextrose über, mithin erhöht sich dadurch ihre Reduktionskraft um etwa die Hälfte. Das Isomaltose-Phenylsazon bildet gelbe Flocken oder kugelige Verwachsungen von gelben Nadeln; Gebilde beider Art habe ich häufig bei dem Erkalten der mit Phenylhydrazin und Essigsäure erhitzten Gärungsrückstände sich ausscheiden sehen, allerdings nur in geringer Menge. Als sicheren Nachweis von Isomaltose kann man dies jedoch noch nicht gelten lassen.

Zweitens ist das Glukosin zu berücksichtigen, ein anderer dextrinartiger Stoff, der von Wohl¹²⁾ aus Dextrose in 80prozentiger Lösung durch Erwärmen mit sehr geringen Mengen Salzsäure erhalten wurde. Die Umstände der Darstellung gleichen hier mithin der Kunsthonigbereitung so sehr, daß an der Entstehung von Glukosin wohl kaum gezweifelt werden kann. Die Eigenschaften dieses Dextrins sind noch nicht eingehend erforscht, doch weiß man, daß es sehr stark rechtsdrehend ist, und somit dürfte es nicht in hervorragender Menge in den Kunsthonigen vorkommen, weil die Verminderung der Linksdrehung des Invertzuckers, die man bei der Herstellung beobachtet, sonst noch stärker hervortreten müßte. Das Glukosin besitzt nur ein geringes Reduktionsvermögen (etwa ein Zehntel des Invertzuckers); bei dem Kochen mit Säure wird es allmählich wieder in stark reduzierende Dextrose zurückverwandelt.

¹¹⁾ Ber. 23, S. 8687.

¹²⁾ Ber. 23, S. 2084.

Neben der wahrscheinlichen Anwesenheit der beiden genannten Dextrinstoffe ist jedoch mit Sicherheit die Gegenwart von Lävulosin in den überinvertierten Kunsthonigen anzunehmen. Dieser Körper, ebenfalls eine Art Dextrin, aber jedenfalls eine der Lävulose sehr nahe stehende Verbindung von verhältnismäßig wenig erhöhtem Molekulargewichte, wurde von Wohl¹³⁾ erhalten, indem Lävulose in 92prozentiger Lösung mit etwa 0,01% Chlorwasserstoff (= etwa 0,03% stärkerer Salzsäure) eine Stunde lang auf 100° erhitzt wurde. Hier liegen also ebenfalls ganz ähnliche Umstände wie bei der Zuckerinversion vor. Die Linksdrehung der Lävulose verminderte sich im Laufe der Erhitzung, ebenso sank das Reduktionsvermögen allmählich. Durch Fällung mit Alkohol ließ sich aus dem Sirup nur schwierig das trockene Lävulosin gewinnen; es besaß etwa die Hälfte des Linksdrehungsvermögens der Lävulose und weniger als ein Drittel ihrer Reduktionskraft (die hier derjenigen des Invertzuckers ungefähr gleichgesetzt werden kann). Die dextrinartige Natur des Lävulosins ließ sich mit voller Schärfe dadurch erweisen, daß es, in verdünnter Lösung mit stärkeren Säuren erwärmt, langsam wieder in Lävulose übergeführt wurde. Hierbei steigert sich also wieder die Linksdrehung sowohl wie die Reduktion.

Die Abscheidung der genannten Kondensationsdextrine aus ihrer Lösung in Wasser geht viel schwieriger vor sich, als bei den bekannten Abbau-Dextrinen der Stärke, sie ist nur mit Hilfe großer Mengen reinen wasserfreien Alkohols durchführbar. Bei der Unmöglichkeit, diesen im vorigen Jahre zu beschaffen, habe ich auf die Ausdehnung des Wohlischen Darstellungsverfahrens auf die Kunsthonige und deren Gärungsrückstände zu meinem Bedauern verzichten müssen. Jedoch auch ohne diese greifbare Darstellung der Stoffe liegen die Tatsachen nach meinen Gärungsversuchen wohl soweit klar, daß die folgende Beurteilung des Sachverhaltes gerechtfertigt erscheint:

Die Inversion der Saccharose in 75prozentiger oder noch stärkerer Lösung mit geringen Säuremengen und unter Erhitzung verläuft nicht in der bisher im allgemeinen angenommenen einfachen Weise unter Bildung gleich großer Mengen von Dextrose und Lävulose und Zurückbleiben (oder Rückbildung) geringer Mengen von Saccharose, sondern sie ist fast unvermeidlich verknüpft mit einer gleichzeitigen Kondensation der entstandenen Zuckerarten zu dextrinähnlichen Stoffen. Diese sind zum Teil stark rechtsdrehend, andernteils linksdrehend, so daß die Gesamtwirkung sich als eine mehr oder weniger große Herabsetzung der berechneten Linksdrehung des zu erwartenden Invertzuckers darstellt. Diese Verminderung kann auch dadurch unterstützt werden, daß die stark linksdrehende Lävulose — als der durch Erhitzung und Säure leichter angreifbare Zucker — in höherem Maße umgewandelt wird, und daß somit die Rechtsdrehung der Dextrose mehr hervortritt, als bei dem reinen Invertzucker.

Durch die geringere Reduktionskraft der Dextrine entsteht auch bei den Untersuchungen der Kunsthonige mittels Fehlingscher Lösung ein Zuwenig an „Invertzucker“; der als solcher bezeichnete Prozentsatz besteht mithin aus wirklichem Invertzucker (oder dessen Bestandteilen, unter denen dann vielleicht die Dextrose etwas gegen die Lävulose überwiegt) und aus den schwächer reduzierenden Dextrinen, die aber notgedrungen als Invertzucker, mithin ihrer Menge nach zu niedrig berechnet werden. So muß selbst bei vollständiger Durchführung der Inversion ein Unterschied zwischen dem aus der Dichte der Lösung berechneten Trockenstoffgehalt und dem Zuckergehalt entstehen, weil die gleichzeitig eintretende Kondensation die Grundlage der Berechnung unzutreffend macht.

Der Gehalt der Kunsthonige an Trockenstoffen erreicht (obwohl er sich aus der verdünnten Lösung höher berechnet als nach den allerdings sonderbar und unregelmäßig abweichenden Angaben des Refraktometers) nur ausnahmsweise die aus der eingeworfenen Zucker- menge abzuleitende Höhe; er bleibt um so mehr hinter dieser zurück, je höher die U-Zahl steigt. Da diese, wie gezeigt werden konnte, ein Maßstab für die unverfügbaren Dextrine ist, so findet sich hierfür leicht die annehmbare Erklärung, daß die letzteren mit ihren größeren Molekeln das spezifische Gewicht der Lösungen weniger stark beeinflussen, als diejenigen Mengen von Dextrose und Lävulose, aus welchen sie entstanden sind, indem das tatsächliche Gewicht sich bei der Umwandlung durch den Austritt der Elemente des Wassers aus den Monosen um 10% verringert.

Da die Dextrine durch Erhitzung mit Säure nach der Art der Clerget-Inversion wieder in stärker reduzierende Zucker zurückverwandelt werden, so entsteht die Täuschung — denn wahrscheinlich handelt es sich lediglich um eine solche — daß auch in den ausreichend lange behandelten Kunsthonigen noch Saccharose enthalten sei, und diese Irreführung wird noch dadurch bestärkt, daß auch die Linksdrehung durch die Inversion nach Clerget wieder zunimmt. Dies geschieht aber in Wirklichkeit deshalb, weil aus dem Lävulosin wieder doppelt so stark linksdrehende Lävulose, aus dem stark rechtsdrehenden Glukosin (und der Isomaltose?) wieder weniger stark rechtsdrehende Dextrose entsteht. Diese Rückbildung der Monosen aus den Dextrinen geht jedoch, wie oben bemerkt, nur langsam und schwierig vor, und so erklärt es sich, daß auch nach der Clerget-Inversion nicht die zu erwartende volle Menge von Invertzucker festzustellen ist, sondern die Zunahme nur einem „Saccharose“-Gehalt

von etwa 1 bis 4% entspricht, auch wenn die U-Zahlen weit darüber hinausgehen. Erst bei der „Dextrin-Inversion“, d. h. einer mehr-tägigen Erhitzung der einprozentigen Kunsthoniglösung bei 0,06 n Sauerkeit (von Salzsäure) stellt sich allmählich eine so hohe Reduktionskraft ein, daß die Berechnung auf Invertzucker (unter Berücksichtigung der gleichzeitig stattfindenden Zerstörung bestimmter Anteile von Lävulose) zu Zahlen führt, welche den Ballinggraden gleichkommen. Bei Kunsthonigen mit nicht zu hohen U-Zahlen übersteigen sie diese Grade sogar bis zu 0,5%, weil die zurückgebildeten Monosen mehr wiegen als die Dextrine, aus welchen sie entstehen.

Auf dem Wege der Polarisation werden meistens noch geringere „Saccharose“-Gehalte gefunden, als durch die Reduktionsbestimmungen — wobei allerdings zu bedenken ist, wie langsam das optische Gleichgewicht sich in der Auflösung von Kunsthonigen einstellt. Dem Gebrauch des Polarimeters bei praktischen Untersuchungen kann also nur widerraten werden, weil das Verfahren wegen der langen Wartezeit zu schwerfällig und wegen des starken Einflusses von Wärmeunterschieden zu umständlich erscheint.

Mit dem Ansteigen der U-Zahlen nimmt die Linksdrehung der Kunsthonige ab; eine Tatsache, die mit den Eigenschaften der genannten Dextrine übereinstimmt. Zur bequemen Übersicht dieses Zusammenhanges sind in der Tafel 14 die in Betracht kommenden Angaben der Gärtafeln nach steigenden U-Zahlen geordnet; vorher mußten jedoch alle Gehalte auf 80° Bg umgerechnet werden, damit sie untereinander vergleichbar sind.

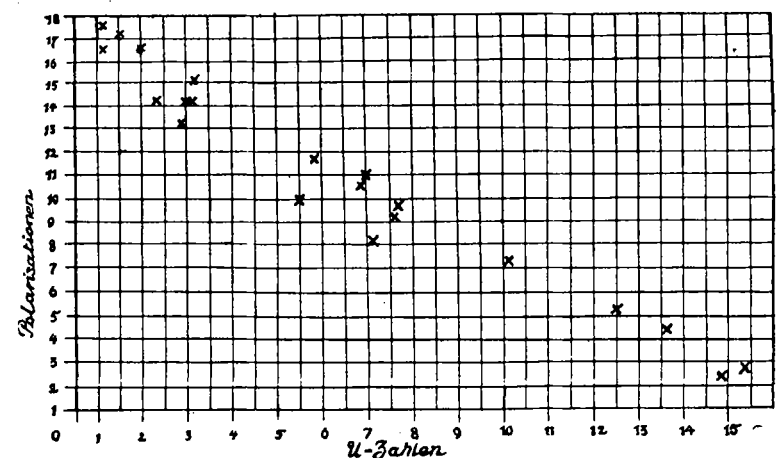
Tafel 14. Die Polarisationen der Kunsthoniglösungen (20 g/100 ccm im 200 mm Rohr) mit den U-Zahlen verglichen.

(Nach steigenden U-Zahlen geordnet.)

Zeichen	Balling-grade °Bg.	U-Zahl ‰	Polarisation °V.	Auf 80° Balling umgerechnet	
				U-Zahl ‰	Polarisation °V.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Z 1 a	70,4	1,1	— 15,5	1,2	— 17,6
Z 1 c	71,9	1,1	— 14,9	1,2	— 16,6
Z 1 b	70,6	1,3	— 15,2	1,5	— 17,2
J	78,2	2,0	— 16,2	2,0	— 16,6
H	78,0	2,2	— 14,0	2,3	— 14,4
R	77,9	2,8	— 13,0	2,9	— 13,3
O	82,5	3,1	— 14,8	3,0	— 14,3
Z 2 a	83,1	3,2	— 14,9	3,1	— 14,3
Z 1 d	72,4	2,9	— 13,7	3,2	— 15,1
N	81,5	5,6	— 10,2	5,5	— 10,0
Z 2 b	82,8	6,1	— 12,3	5,9	— 11,9
Z 1 f	72,6	6,3	— 9,65	6,9	— 10,6
Z 3 b	81,2	7,1	— 11,2	7,0	— 11,0
P	80,4	7,1	— 8,1	7,1	— 8,1
Z 2 c	82,7	7,8	— 9,4	7,55	— 9,1
Z 3 c	81,4	7,8	— 10,0	7,7	— 9,8
Z 2 d	82,4	10,4	— 7,5	10,1	— 7,3
Z 2 e	82,6	12,9	— 5,4	12,5	— 5,2
Z 3 e	81,0	13,8	— 4,5	13,6	— 4,4
Z 2 f	81,8	15,2	— 2,5	14,9	— 2,4
Z 3 f	80,6	15,5	— 2,8	15,4	— 2,8

In dem folgenden Bild 2 sind diese Verhältnisse noch anschaulicher dargestellt, und man bemerkt, daß 14 von den 21 Punkten so gut wie auf einer geraden Linie liegen.

Zusammenhang zwischen den U-Zahlen und den Polarisationen der Kunsthonige. (Beides auf 80° Bg umgerechnet)



(Bild 2)

¹³⁾ a. a. O.

VIII. Zusammenfassung.

Überblicken wir nun die Ergebnisse der Untersuchungen, so ergibt sich folgendes:

1. Die Kunsthonige enthalten fast ohne Ausnahme mehr oder weniger bedeutende Mengen dextrinartiger Stoffe, in erster Linie wohl das aus der am leichtesten veränderlichen Lävulose entstehende Lävulosin, daneben aber höchst wahrscheinlich noch einen oder zwei andere, die aus der Dextrose gebildet werden, nämlich Glukosin und Isomaltose.

2. Diese Stoffe sind Kohlehydrate und entsprechen der allgemeinen Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Die Größe ihrer Molekel ist noch unbekannt, weil sie noch nicht rein dargestellt werden konnten. Jedoch dürfte der Faktor n kaum über zwei oder drei hinausgehen, namentlich bei dem Lävulosin, dessen glatte Rückführung in Lävulose (nach Wohl, a. a. O.) als Begründung dafür gelten kann.

3. Diese Dextrine entstehen aus den Monosen durch chemische Wasserentziehung (Kondensation) bei dem Erhitzen ihrer wärmgesättigten Auflösungen mit geringen Mengen starker Säuren, insbesondere Salzsäure. Sie sind hiernach grundsätzlich von den Abbaudextrinen, die aus Stärke usw. durch Erhitzen mit verdünnten Säuren gebildet werden, zu unterscheiden. Wahrscheinlich stehen sie den Monosen noch näher als die Achroodextrine. Mit Jodlösung geben sie keine Färbung. Mit Alkohol sind sie schwerer fällbar als die Abbaudextrine.

4. Die Dextrine beeinflussen das spezifische Gewicht der Auflösung des Kunsthonigs schwächer, als diejenige Menge der Monosen, aus denen sie entstanden sind. Somit wird die nach der angewandten Saccharose zu erwartende Erhöhung des Trockenstoffgehaltes bei der Inversion, die bei einem 75%igen Sirup nahezu 4% betragen müßte, nicht voll erreicht, und es entsteht die Täuschung, als wenn weniger Saccharose eingeworfen sei, falls die Bildung der Dextrine nicht berücksichtigt wird.

5. Die Dextrine reduzieren Fehlingsche Lösung schwächer als Invertzucker, sie drücken mithin auch den durch Kupferausscheidung bestimmten „Zuckergehalt“ herab und bestärken auf diese Weise noch mehr die Täuschung, daß bei der Kunsthonigherstellung weniger Saccharose eingeworfen sei, als in Wirklichkeit geschehen.

6. Durch die übliche analytische Inversion (nach Clerget) werden die Dextrine nur unvollkommen wieder in Monosen zurückverwandelt. Daher steigt zwar die Reduktionskraft mit dieser Inversion, aber der als Invertzucker berechnete „Gesamtzucker“ der Kunsthonige bleibt dennoch um so mehr hinter dem Trockenstoffgehalt zurück, je größer die Menge der Dextrine ist.

7. Die Gesamtwirkung dieser Stoffe auf die Polarisierung der Kunsthonige besteht in einer Verminderung der Linksdrehung. Durch die Inversion nach Clerget erhöht sich die Linksdrehung um einen in allen Fällen ziemlich eng begrenzten Betrag, so daß hiernach wie nach dem erwähnten Steigen der Reduktionskraft ein Restgehalt an „Saccharose“ angezeigt wird, auch dann, wenn höchstwahrscheinlich keine mehr vorhanden ist.

8. Bei mehrstündiger Erhitzung 1%iger Kunsthoniglösungen von 0,06 n Sauerkeit (durch Salzsäure) gelingt es, wenn auch unter Zerstörung eines kleinen, genau bestimmbar Anteils der Lävulose, die Dextrine praktisch vollständig wieder in Monosen umzuwandeln, d. h. die berechnete Reduktionskraft nahezu wieder zu erreichen. Auf diese Weise kann also die eingeworfene Zuckermenge ziemlich gut ermittelt werden.

9. Die Dextrine werden von schwachwirkenden Hefen nicht vergoren. Mangels anderer kennzeichnender Eigenschaften dient also zu ihrem Nachweis die Entstehung von Gärückständen mit Drehungs- und beträchtlichem Reduktionsvermögen. Da dieses Verfahren schwerfällig ist und drei bis vier Tage Zeit erfordert, wird man die unter 8 erwähnte „Dextrininversion“ vorziehen¹⁴⁾. Sogenannte Dextrinhefen vermögen auch diese Kondensationsstoffe anzugreifen, wie in einer späteren Veröffentlichung dargelegt werden wird.

10. Das gleichzeitig mit den Dextrinen bei der Inversion mit starken Säuren entstehende Oxymethylfurfurol (übrigens ein Erzeugnis „innerer Kondensation“!), welches mit Resorzin und Salzsäure die zur Erkennung des „künstlichen Invertzuckers“ von Fiehe benutzte Rotfärbung hervorruft, scheint selbst bei starker Überinversion nur in geringer Menge aufzutreten und die Untersuchung der Kunsthonige gar nicht oder wenig zu beeinflussen.

11. Die Veränderung der Saccharose durch Säuren, die sogenannte Inversion, ist also unter den hier betrachteten Verhältnissen keineswegs eine einfache Hydrolyse. Vielmehr verlaufen gleichzeitig sehr beträchtliche Umwandlungen der entstehenden Monosen durch äußere, und in geringem Umfange auch durch innere Kondensation. Ob die Saccharose unmittelbar an diesen Vorgängen teilnimmt, ferner, ob aus den Monosen auch wieder Saccharose entsteht, die Inversion also zu den „umkehrbaren Umwandlungen“ gehört und deshalb stets ein „Rest“ von Saccharose zurückbleibt, erscheint zweifelhaft, aber wenig wahrscheinlich.

12. Die entstehenden Dextrine werden schwerer durch Säuren in Monosen gespalten als Saccharose und dürften daher entweder ein höheres Molekulargewicht als diese besitzen oder einen abweichenden Aufbau.

¹⁴⁾ Eingehende Anweisungen über die zweckmäßige Ausführung der Dextrininversion habe ich in der „Chemiker-Zeitung“ 1921, S. 685 gegeben.

13. Als Kohlehydrate, die den gewöhnlichsten Zuckerarten nahe verwandt sind, besitzen die Dextrine des Kunsthonigs ohne Zweifel Nährwert und sind leicht verdaulich. Sie stehen offenbar inmitten zwischen der als menschliches Nahrungsmittel vollwertigen Stärke (oder vielleicht auch dem Zellstoff?) und den Zuckerarten, den letzteren aber wohl näher. Ihre Bildung in mäßiger Menge bei der fabrikmäßigen Herstellung von Kunsthonig ist nicht zu beanstanden, aber auch praktisch kaum zu verhindern. [A. 2.]

Rundschau.

Am 2. 2. 1922 feierte die Ölfabrik A. Schultze & Co., Halle a. S., den Tag ihres fünfzigjährigen Bestehens. Ursprünglich als Handelsunternehmen gedacht, wuchs sich die von August Schultze gegründete Firma bald zu einer Fabrikanlage aus, deren Hauptzeugnisse die Stoffe waren, die aus der Destillation des Harzes amerikanischer und französischer Kiefern stammten, und die besonders der Wagenfett- und Gummiindustrie, dem Zeitungs- und Brauereigewerbe dienten. Seit Beginn des Weltkrieges mußten sie aus einheimischen Baumharzen gewonnen werden. Die Fa. A. Schultze & Co. erzeugt außerdem Seife und eine Reihe technischer Öle und Fette für besondere Industrien. on.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Prof. Dr. R. Lorenz, Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M., wurde zum korrespondierenden Mitgliede der Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen gewählt.

Dr. H. Wienhaus, Privatdozent für Chemie an der Universität Göttingen, wurde zum a. o. Prof. ernannt.

Dr. J. Jedlicka, technischer Direktor der Fabrik für Eichenholzextrakt in Mitrowitz, wurde zum a. o. Prof. der chemischen Technologie des Holzes an die chemisch-technische Abteilung der tschechischen Technischen Hochschule in Prag berufen.

Gestorben sind: J. Carr, Widnes, englischer Gasfachmann, am 20. Januar in Liverpool. — Kommerzienrat Dr. L. Gottstein, Begründer der Feldmühle, Papier- und Cellulosewerke, zu Stettin am 1./2. — Dr. A. Hackradt, Mitglied des Instituts für angewandte Chemie und Mikroskopie Dr. Hundeshagen und Dr. Sieber G. m. b. H., Stuttgart, am 27./1.

Neue Bücher.

Die Hilfsmittel und Grundlagen des präparativ-chemischen und analytisch-chemischen Arbeitens. Von Dr. Joseph Klein. Mit 11 Figuren im Text. Berlin und Leipzig. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co. Preis geh. M 12

Nach dem Vorwort soll das vorliegende Werkchen eine Art Nachschlagebuch zur Einführung in das tiefere Verständnis für präparativ-chemische und analytisch-chemische Arbeiten sein. Wenn der Verfasser des weiteren schreibt, daß er sein Werkchen für alle, die sich mit Chemie befassen, eingerichtet habe, so dürfte doch wohl dieses Ziel nicht erreicht worden sein. Selbst für einen angehenden Chemiker sind die einzelnen Kapitel zu lückenhaft, während wieder manches ganz Selbstverständliche in breiter Form ausgeführt worden ist. Das Büchlein kommt aber vielleicht für angehende Pharmazeuten, Drogenisten und ähnliche Berufe in Betracht. Prof. Dr. A. Heiduschka. [BB. 196.]

Neue Dissertationen.

Carl, H., Über die Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten. (Danzig.)
Dempwolff, H., Verlagerung von Verkehrswegen am Rande des deutschen Mittelgebirges zwischen Rhein und Oder. (Hannover.)

Eberhard, A., Über die Synthese des inaktiven Ephedrins oder Pseudoephedrins. (Darmstadt.)

Härtel, G., Über die Konstitution der Methyloxalursäure. (Hannover.)

Jaschinowski, K., 1. Weitere Versuche über Bromierung ungesättigter Verbindungen mit Bromacetamid. 2. Ein Versuch zur Darstellung des Asparagindialdehydes. (Danzig.)

Matthies, O., Über die Acetylierung der Stärke. (Hannover.)

Moskovits, A. B., Über Kernacylierung tertiärer cyclischer Basen. (Berlin.)

Schellenberg, R., Die Überführung des aktiven Glycerinaldehyds in die aktive Glycerinsäure. (Danzig.)

Wadehn, F., Darstellungsverfahren von Cincholoiponsäure aus Cinchonin. (Danzig.)

Pincas, H., Der Reaktionsmechanismus der Synthese des Azoimids aus Hydrazin und salpetriger Säure. (Berlin.)