

wobei als Hauptprodukt die Erzeugung von Halbkoks angestrebt wurde, nach dem angesichts der Rauchplage in den englischen Städten ein Bedürfnis bestand; infolge der Brüchigkeit des Materials hat allerdings das Verfahren keinen großen Erfolg gehabt. In Deutschland hat man im allgemeinen den Generatoren als Teererzeuger den Vortzug gegeben, wobei Thyssen (Hekel und Roser) und Ehrhardt & Schmied vorangegangen sind. Bei den meisten dieser Konstruktionen, die wohl von allen Generatorenbaufirmen heute ausgeführt werden, kommen Schwelglocken zur Verwendung, d. h. glockenartige Einbauten — auch Aufsätze —, in denen die Kohle zunächst einer Schwelung, einer schonenden Entgasung mit Teeraustreibung, unterzogen wird. Seltener finden sich auch stehende Retorten oder Schwelsschächte, wie in dem Elektrizitätswerk Berlin-Lichtenberg, wo die Kohle, z. B. Braunkohlenbriketts, ehe sie auf die Feuerung gelangt, zunächst ihres Gehalts an bituminösen Stoffen beraubt wird.

Die Übertragung des Schwelverfahrens in Generatoren auf die Rohbraunkohle hat zunächst nur zu Mißfolgen geführt. Die gewaltigen Anlagen, die in Mitteldeutschland während des Krieges für die Erzeugung von Heizölen für die Marine errichtet wurden, können nur als trauriges Denkmal industrieller Planwirtschaft bezeichnet werden. Die Gründe des Mißlingens sind hauptsächlich der hohe Wassergehalt der Rohbraunkohle und die dadurch bewirkte starke Wärmebindung im Oberteil des Generators, der gewissermaßen als Rückflußkühler wirkt und ein Verkracken des Teers herbeiführt. Die

usw. Verschlechterung der Teerausbeute in qualitativer und quantitativer Hinsicht zur Folge haben. Diese Art des Vorgehens ist auf Grund der Vorschläge von Franz Fischer zuerst bei Thyssen in Mülheim zur Durchführung gelangt, wo man die Schwelung der Gasflammkohle in Drehöfen vornimmt, durch welche das Material mit Hilfe einer feststehenden Schnecke langsam hindurchgeführt wird. Neben dem Urteer wird ein Reichgas mit 7000 WE. gewonnen, das einen hohen Gehalt an Äthan und Äthylen aufweist und daher als neuer Rohstoff für die chemische Weiterverarbeitung geeignet erscheint. Der erzeugte Halbkoks wird dann weiter in Generatoren vergast.

Eine ähnliche Anlage ist von Fellner & Ziegler (Frankfurt) auf dem Hochofenwerk Gelsenkirchen aufgestellt worden, die sich in bald einjährigem Betrieb ausgezeichnet bewährt haben soll. Der Drehofen von 18 m Länge setzt täglich 55–60 t Kohle durch. Die Beheizung erfolgt mit Gichtgas von den Hochöfen, während das Reichgas (mit etwa 12% Äthylen, 35% Methan, 20% Äthan) zunächst in der Agglomierieranstalt Verwendung findet. Hinter dem Ofen befindet sich ein Bainag-Staubabscheider, dann ein Teerwäscher; der abgeschiedene Teer hat nur 3,5% freien Kohlenstoff. Das Gas enthält nach der Teerabscheidung noch etwa 30 g Benzine im Kubikmeter, die nach Art der Entbenzolierung gewonnen werden.

Gewisse Schwierigkeiten macht bei den Schwelverfahren noch immer die Unterbringung des Halbkokses, der allerdings bei dem vorgenannten glatt als Nuß III Absatz finden soll. Im allgemeinen aber ist das Material zu brüchig, um auf weite Strecken versandt zu werden. Vielleicht ist, wo eine Vergasung unzweckmäßig erscheint, die Verwendung zur Kohlenstaubfeuerung am praktischsten, gegebenenfalls kann das Material auch brikettiert werden. Durch nochmaliges Verbrennen solcher Briketts bei hoher Temperatur wird bei einem amerikanischen Verfahren sogenannte Carbocoal gewonnen, doch dürfte sich dieses Vorgehen nur bei Pechüberfluß empfehlen.

Über die Qualitäten des Teers will ich mich hier nicht auslassen. Es ist bekannt, daß die Nutzbarmachung der sauren Bestandteile noch immer auf Schwierigkeiten stößt. Vielleicht ist die Hydrierung oder das Verkracken zu Benzolkohlenwasserstoffen usw. der aussichtsreichste Weg.

Alles in allem glaube ich gezeigt zu haben, daß die Bestrebungen zur besseren Auswertung der Kohle bereits zu einer ganzen Reihe tatsächlich bewährter und noch einer größeren Anzahl zukunftsreicher Verfahren geführt haben, die in erster Linie dem harmonischen Zusammenarbeiten von Ingenieuren und Chemikern zu verdanken sind. Es bleibt mir nur noch zu wünschen, daß diese Arbeiten der Technik, die rein induktiv und unbeeinflußt von den Ideen einer utopischen Planwirtschaft selbstständig ihren Weg gemacht hat, in Zukunft weitere erfreuliche Resultate ergeben werden, um in qualitativer Hinsicht das zu ersetzen, was uns quantitativ an Kohlenschätzungen verloren gegangen ist.

[A. 2.]

Zur Kenntnis des beim diastatischen Abbau der Stärke auftretenden Grenzdextrins.

Von C. J. LINTNER und MAX KIRSCHNER.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Technischen Hochschule München.

(Eingeg. 5./12. 1922.)

Als Grenzdextrin sei das Dextrin bezeichnet, welches bei der Einwirkung von Malzdiastase auf Stärke nicht mehr angegriffen wird. Nach Untersuchungen von Fernbach, Wolff und van Laer soll die Stärke so gut wie vollständig durch Diastase in Maltose übergeführt werden¹). Dieses Ergebnis ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß die genannten Forscher lediglich Malzauszug zum Abbau verwendeten, welcher neben Diastase (Amylase) auch Glykase enthält. Letztere wirkt auf Maltose und wahrscheinlich auch auf das Grenzdextrin ein unter Bildung von Glucose, wodurch das Drehungs- und Reduktionsvermögen des Reaktionsgemisches dem der Maltose näher gebracht werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, das beim diastatischen Stärkeabbau auftretende Grenzdextrin näher zu charakterisieren und sein Verhalten bei der Gärung und Einwirkung anderer Fermente wie Takadiastase und Emulsin zu studieren. Zu diesem Zweck wurden zunächst zahlreiche Vorversuche über den Abbau der Stärke und die Trennung der Maltose von dem Dextrin durchgeführt, wobei man versuchte, dieses Ziel mit Hilfe des zuerst von Sorokin²) dargestellten, später von Fleischhacker³) näher studierten Maltoseanilids zu er-

¹) V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie. 2. Aufl., I, 2, S. 1033.

²) Journ. f. prakt. Chemie (2) 37, 306.

³) Dissertation, Techn. Hochschule München, 1912.

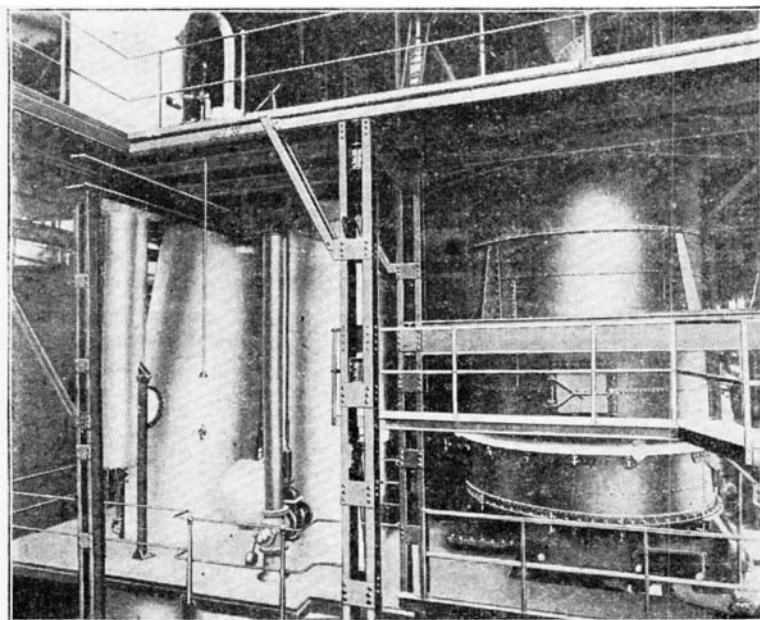


Fig. 3. Wassergasanlage mit Abwärmeverwertung der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau A.-G.

ungenügend ausgeschwelt Kohle gelangt dann in die Feuerzone des Generators, wo die bituminösen Bestandteile zum größten Teil verbrennen. Diese Nachteile gelten namentlich für mulmige Kohle, weniger für gesiebte, doch ist auch hier die Teerausbeute meist unbefriedigend. Der Umstand, daß von einer Unzahl Firmen Rohbraunkohlen generatoren mit Teergewinnung angezeigt werden, darf nicht zu der Auffassung Veranlassung geben, daß das Problem bereits völlig gelöst sei. Völlig anstandslos verläuft bisher nur die Teergewinnung aus Briketts, wie sie von der Deutschen Erdöl-A.-G. in ihren großen Anlagen in Regis, Rositz und Fichtenhainichen mit einer Jahresproduktion von etwa 50 000 t Braunkohlesteer seit Jahren durchgeführt wird. Vielleicht ist die hier vorgenommene Zerlegung des dreiteiligen Arbeitsganges — Trocknung, Schwelung, Vergasung — in mindestens zwei Stufen überhaupt unbedingt notwendig, was man auch bei den neueren Verfahren von Drawe, der A.-G. für Brennstoffvergasung, der Allgemeinen Vergasungs-A.-G. usw. anstrebt, wobei die Rohkohle zunächst durch Feuerungsgase, inerte Gase, auch durch überhitzen Wasserdampf getrocknet, teilweise auch schon entschwelt wird, worauf die Vergasung im Generator erfolgt; statt dessen kann der Halbkoks dann auch für Kohlenstaubfeuerungen Verwendung finden.

Diese Zerlegung des Prozesses scheint sich auch bei der Steinkohle mehr durchzusetzen, d. h. die Trennung von Schwelung und Generatorenvergasung, da die notwendigen Unregelmäßigkeiten des Generatorenanges, Schlackenbrücken, Zonenverschiebung, Randfeuer

reichen. Das Verfahren wurde weiterhin verbessert, jedoch ohne Erfolg, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, daß auch niedrige Dextrine mit Anilin Verbindungen geben, welche von dem Maltoseanilid nicht zu trennen sind. Es wurde daher schließlich folgender Weg eingeschlagen, der dann auch zum Ziele führte.

1. Abbau der Stärke. Als Fermentpräparat wurde Diastase von Kahlbaum verwendet.

120g Kartoffelstärke = etwa 100g Trockensubstanz wurden in 500 ccm dest. Wassers aufgeschämmmt, mit 500 ccm einer blankfiltrierten Lösung von 20 g Diastase in 1 l Wasser versetzt und in 4°20' im Wasserbad unter ständigem Umrühren auf 72° erhitzt. Die erhaltene, durch Gurgfilter blankfiltrierte Lösung wurde mit weiteren 100 ccm dieser Diastaselösung versetzt und so lange bei einer Temperatur von 52° gehalten, bis die Reduktion konstant war. Die Bestimmung des Reduktionsvermögens gegen Fehlingsche Lösung wurde stets nach Kjeldahl-Bertrand durchgeführt. [Nach Kjeldahl Reduktionsverfahren und Tabellen, nach Bertrand⁴] Bestimmung des Kupfers unter Anwendung der mit Schwefelsäure angesäuerten Ferrisulfatlösung und Titration mittels Kaliumpermanganatlösung (5 g MnO₄K in 1 l)]. Dabei hat sich folgendes ergeben:

Zeit in Stunden	0	2	4	6	22*	24
ccm MnO ₄ K-Lösung	17,2	17,9	18,0	18,0	18,0	18,0

*) Über Nacht im Eiskasten.

In der Lösung wurde mittels des Barthschen Saccharometers nach Balling der Trockensubstanzgehalt zu 10,22 Vol.-% bestimmt. Drehung und die Reduktion gegen Fehlingsche Lösung, letztere berechnet als Maltose betragen: [α]_D = 145,3°, R_M = 79,8.

2. Gärung. Nach Abtöten der Diastase durch Aufkochen wurde die wieder auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit in Gärflaschen mit Schwefelsäureverschluß unter Zusatz von 50 g gereinigter Unterhefe bei 24° vergoren. Die Gärung war nach 2^{1/2} Tagen beendet.

3. Isolierung des Grenzdextrins. Die vergorene Lösung wurde zunächst von der Hefe durch Filtration mittels Gurgfilter getrennt, und das Filtrat zur Entfernung von Eiweißstoffen und sonstigen aus der Hefe stammenden Verunreinigungen mit Bleiessig und Tannin versetzt. Zur Entfernung eines kleinen Restes von Blei wurde dann in das Filtrat der Fällung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die kleinen Mengen hierbei entstandenen Bleisulfids fielen nicht aus, sondern blieben kolloidal gelöst. Nach dem Einengen auf dem Wasserbad auf das halbe Volumen, was bereits eine teilweise Ausflockung des Bleisulfids bewirkte, wurde die Flüssigkeit mit ein wenig frisch gefälltem, von Ammoniak freiem Aluminiumhydroxyd geschüttelt und darauf filtriert. Die gleiche Operation wiederholt lieferte ein wasserklares Filtrat mit einem schwächen Stich ins Gelbe. An dieser Stelle sei das Aluminiumhydroxyd als Reinigungsmittel für solche Lösungen bestens empfohlen. Es führt immer zum Ziel, selbst wenn alle anderen derartigen Hilfsmittel, wie Tierkohle, Kaolin, Asbest u. dgl. versagen. Die gereinigte Lösung wurde nun im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft und der Rückstand schließlich bei 100° im Vakuum entwässert. Zum Eindampfen im Vakuum, das den Vorteil hat, daß die Substanzen sich nicht verfärben, bediente man sich des Vakuumapparates der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., der so eingerichtet ist, daß man, ohne das Vakuum aufzuheben, stets neue Flüssigkeit nachsaugen kann, so daß sich bequem und einfach große Mengen verarbeiten lassen. Als Ausbeute wurden erhalten 25 g eines grauen lockeren Pulvers.

4. Reinigung des Grenzdextrins durch Pyridin-Alkoholfällung. Die 25 g Dextrin wurden in 100 ccm Pyridin bei 60° gelöst, die Lösung mittels eines Heißwassertrichters filtriert, und das Filtrat in 500 ccm 95 Vol.-%igem Alkohol unter kräftigem Rühren an der Turbine einfließen lassen. Zur Entfernung des anhaftenden Pyridins wurde die Fällung viermal mit je 75 ccm Alkohol absol. und darauf dreimal in je 50 ccm Äther aufgeschämmmt. Dabei wurde jedesmal auf einer kleinen Nutsche abgesaugt mit der Vorsicht, daß das Saugen unterbrochen wurde, sobald der Niederschlag nicht mehr mit Flüssigkeit bedeckt war. Die alkoholfeuchten Produkte würden sonst durch die Feuchtigkeit der Luft leicht verkleben und dadurch unbrauchbar werden. Schließlich wurde das so erhaltene Grenzdextrin im Vakuum bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 18,5 g eines weißen, lockeren Pulvers. Eine qualitative Untersuchung zeigte, daß das erhaltene Produkt keine stickstoffhaltigen Substanzen, nur wenig Asche und darin nur Spuren von Phosphorsäure enthielt.

5. Untersuchung des Grenzdextrins.

a) Spezifisches Drehungsvermögen und Reduktion gegen Kjeldahl-Fehlingsche Lösung. Die in 10%iger Lösung ausgeführte Bestimmung beider Konstanten ergab folgende Werte: [α]_D = 178,6°, R_M = 22,9.

b) Molekulargewichtsbestimmung. Diese führte nach der Beckmaunschen Gefrierpunktniedrigungsmethode zu folgenden Werten:

Substanzg.	Lösungsm. in g	Gefrierp. erniedrg.	Mol. Gew.
0,9819	30,1073	0,059°	1027
0,6543	30,8567	0,042°	934
Mol. Gew. berechnet für (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n · H ₂ O = 990.			981

Es besteht also kein Zweifel, daß es sich bei dem Grenzdextrin um das Achroodextrin II von Lintner und Düll⁵ handelt, für welches die Formel (C₆H₁₀O₅)_n · H₂O angegeben ist.

c) Benzoylierung des Achroodextrins II. Die bekannte Methode von Schotten und Baumann konnte im vorliegenden Falle nicht angewandt werden, da durch die Natronlauge eine Veränderung der freien Aldehydgruppe des Achroodextrin II zu befürchten war. Es wurde daher der Versuch gemacht, die Benzoylierung in Pyridinlösung durchzuführen, was denn auch ohne Schwierigkeit gelang. In orientierenden Vorversuchen wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: 2 g Achroodextrin II wurden in 10 ccm frisch destilliertem Pyridin gelöst. Die etwas gelb gefärbte Lösung wurde tropfenweise mit frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Die anfangs auftretende Reaktionswärme wurde durch Kühlung unter fließendem Wasser beseitigt. Beim Einfallen des ersten Tropfens Benzoylchlorid trat sofort deutliche Rottärbung der Lösung auf, die jedoch rasch wieder verschwand und damit auch der intensive Geruch des Benzoylchlorids, woraus zu schließen war, daß dieses aufgebraucht und ein neuer Zusatz nötig war. Diese Farbenerrscheinung war ein willkommenes Mittel zur Feststellung des Endpunktes der Benzoylierung: denn nach vollendeter Benzoylierung blieb sie bestehen.

Die anfangs verhältnismäßig dünflüssige Lösung wurde mit fortschreitender Benzoylierung zähflüssig und erstarrte schließlich unter Ausscheidung von Pyridinchlorhydrat zur Gallerte. Diese wurde durch zweimaligen Zusatz von je 5 ccm Pyridin verflüssigt. Da die Reaktionswärme immer mehr abnahm, konnte die Kühlung schließlich unterbleiben. Zuletzt wurden noch zur Vorsicht drei Tropfen Benzoylchlorid zugesetzt und eine halbe Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Eine Veränderung im Aussehen trat nicht mehr ein. Die Benzoylierung war demnach beendet.

Zur Isolierung des Benzoates wurde das Reaktionsgemisch tropfenweise mit Alkohol versetzt, wobei jedesmal eine Trübung entstand, die beim Umschütteln sofort verschwand, gleichzeitig löste sich das auskristallisierte Pyridinchlorhydrat. Bei weiterem Zusatz von Alkohol entstand eine bleibende Trübung. Die schwachtrübe Lösung wurde dann in 400 ccm Alkohol von 96 Vol.-% sehr langsam unter kräftigem Rühren eintropfen gelassen. Dabei schied sich ein rein weißer, feinflockiger Niederschlag ab, der auf der Nutsche abgesaugt wurde. Zur Entfernung anhaftenden Pyridins und Benzoylchlorids wurde er zweimal in je 150 ccm Alkohol absol. aufgeschämmmt, wieder abgesaugt und schließlich im Vakuum bei 85–90° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,2 g. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt das Benzoat bei 147° zu sintern und bei 163–170° unter Zersetzung zu schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich. Zur Benzoylbestimmung wurde nach einer Reihe von Vorversuchen das von Kueny⁶ zur qualitativen Verseifung von Benzoaten benützte Verfahren zu einem quantitativen ausgearbeitet. Zur Verseifung wurde eine unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellte kohlensäurefreie Natriumäthylalösung verwendet. Zu deren Bereitung diente ein Rundkolben, der in einem Gummistopfen einen Rückflußkühler und ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Gaseinleitungsrohr führte. Das Kühlrohr war oben mit einem Natronkalkrohr versehen. Der Kolben wurde mit 250 ccm Alkohol beschickt, dann wurde nach Aufsetzen des Stopfens solange gereinigter Wasserstoff zugeführt, bis die Luft aus dem Kolben völlig verdrängt war. Darauf wurden unter kurzem Lüften und stetem Einleiten von Wasserstoff etwa 8 g reines Natrium nach und nach eingebracht. Die anfangs heftige Reaktion wurde durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemildert. Gegen Schluß mußte auf dem Wasserbad leicht angewärmt werden, um alles Natrium in Lösung zu bringen. Die Lösung wurde nun rasch in eine Standflasche übergeführt und diese mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein langes Natronkalkrohr trug. Zur Verseifung wurde eine abgewogene Menge Benzoat mit 10 ccm Äthylatlösung versetzt und in einem Erlenmeyerkolben unter Verschluß durch ein Natronkalkrohr auf der Schüttelmaschine eine halbe Stunde geschüttelt. Dann wurden 100 ccm frisch ausgekochtes destilliertes Wasser hinzugefügt, worin sich das Dextrin klar löste. Die schwach gelbliche Lösung wurde mit 1/2 n-Salzsäure unter Verwendung von Lackmus als Indicator titriert. Für 10 ccm

⁵ Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1894, S. 339.

⁶ Ztschr. f. physiol. Chemie 14, 330 [1894].

der mit 100 ccm Wasser wie bei der eigentlichen Bestimmung verdünnten Äthylatlösung wurden im Mittel von fünf Bestimmungen 30,8 ccm $\frac{1}{2}$ n. Salzsäure verbraucht.

Drei in dieser Weise ausgeführte Bestimmungen führten zu folgendem Ergebnis:

Benzoat	$\frac{1}{2}$ n.-HCl	Benzoylgruppen
0,5119 g	25,15 ccm	56,10 %
0,9244 g	20,55 ccm	56,36 %
0,4365 g	25,90 ccm	56,93 %

Der theoretische Wert für ein Benzoat mit je 2 Benzoylgruppen für eine $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe errechnet sich in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Mittelwert zu 56,75 %. Durch die Benzoylierung sind also im ganzen 12 Hydroxylgruppen verestert worden.

d) Acetylierung des Achroodextrins II. Auch hier führte die Acetylierung in Pyridinlösung rasch und glatt zum Ziele. Hierbei wurde folgendermaßen vorgegangen: 2 g Dexrin wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 10 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Das Dexrin wurde hierbei zunächst ausgeschieden, so daß ein dicker Brei entstand. Nach etwa einer halben Minute begann sich dieser stark zu erwärmen und unter Bildung des Acetats ging das Dexrin wieder in Lösung. Zur Vorsicht wurde dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die teilweise gallertige Masse in etwa 500 ccm Wasser unter kräftigem Rühren langsam eingegossen, wobei sie bereits zum größten Teil ausflockte. Nur ein kleiner Teil klebte zusammen und wurde erst nach 10–15' fest. Auf der Nutsche abgesaugt wurde der Rückstand in 50 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, im Heißwassertrichter filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Dabei trübe sich die zuerst klare Flüssigkeit schwach. Die alkoholische Lösung des Acetats wurde darauf ohne nochmalige Filtration in 1 l Wasser unter kräftigem Umrühren einfließen gelassen. Dabei flockte ein Teil des Acetats bereits aus, während der Rest kolloidal gelöst blieb. Durch Zusatz von drei Tropfen verdünnter Salzsäure gelang es auch diesen zum Ausflocken zu bringen. Auf der Nutsche wurde nun abgesaugt, nochmals mit Wasser nachgewaschen und der Filterrückstand im hochvakuierten Schwefelsäure-exsiccator und schließlich im Vakuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auf diese Weise wurden 2,2 g eines weißen, lockeren Pulvers erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in der Wärme. Bei der Schmelzpunktbestimmung begann es bei 115 bis 120° zu sintern und bei 145–155° unter Zersetzung zu schmelzen. Die Acetylbestimmung wurde genau wie beim Benzoat ausgeführt mit dem einzigen Unterschied, daß, da das Acetat in Alkohol löslich ist, nicht die feste Substanz selbst, sondern eine alkoholische Lösung verwendet wurde. Der Beginn der Verseifung ist durch die Ausscheidung des in Alkohol unlöslichen Achroodextrins II unschwer zu erkennen. Beendet ist sie, wenn beim Zusatz von überschüssigem Wasser vor der Titration eine klare Lösung entsteht. Ist dies nicht der Fall, so ist noch unverseiftes in Wasser unlösliches Acetat vorhanden.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe waren folgende:

35,36%, 35,18%, 35,54% Acetyl: im Mittel 35,36%.

Sie stehen in befriedigender Übereinstimmung mit dem für das Diacetat berechneten Wert: 34,96 %. Durch Benzoylierung und Acetylierung des Achroodextrins II in Pyridinlösung wurde ein Dibenzooat bzw. Diacetat erhalten, bezogen auf die $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe. Die von Lintner und Düll aufgestellte Formel erhält dadurch eine weitere Bestätigung.

6. Einwirkung durch Alkoholfällung nach Lintner selbst-

Zeit in Stunden	0	22	27	48	67	98	100	117
Gew. d. Gärfl. . g	84,3024	83,9504	83,9122	83,8740	83,8532	83,8195	83,8113	83,8111
Differenz . . .	0,3520	0,0382	0,0383	0,0208	0,0387	0,0082	0,0002	

Der Gesamtgewichtsverlust betrug 0,4913 g. Multipliziert man diesen Wert mit dem Faktor 2,047 für vergorene Maltose, so ergibt sich für die vergorene Substanz der Wert 1,0057 g.

Hieraus ist zu schließen, daß Achroodextrin II bei gleichzeitiger Einwirkung von Diastase und Hefe völlig vergoren wird.

Als Gärfläschchen diente ein Freudenreichkölbchen, wie aus umstehender Abbildung ersichtlich, mit Schwefelsäureverschluß. Zum Schutze der konzentrierten Schwefelsäure gegen Luftfeuchtigkeit ist dieser mit einem kleinen Chlortalcumrohr verbunden. Das Gärfläschchen ist ferner mit einem Lüftungsrohr versehen, das während der Gärung durch einen Gummischlauch mit Glasstäbchen verschlossen ist. Zur Sicherheit steht das Fläschchen während der Gärung und Lüftung auf einem eisernen Plättchen mit Korkscheibe und drei federnden Stahlzungen. Zur Wägung gebracht wird das Fläschchen ohne den Verschluß des Lüftungsrohres und ohne Chlortalcumrohrchen. Zum Zwecke der Lüftung läßt man etwa 20 Minuten einen gleich-

gewonnenen Diastase auf Achroodextrin II. Dieser Versuch sollte nochmals dessen Widerstandsfähigkeit gegen Diastase erweisen.

2,531 g Dexrin wurden in einem 25 ccm Meßkölbchen in Wasser gelöst, mit 30 mg Diastase versetzt und zur Marke aufgefüllt. Nach Zusatz von 2 Tropfen Toluol wurde die Lösung im Wasserbad bei 55° gehalten und von Zeit zu Zeit die Reduktion bestimmt. Dabei hat sich folgendes ergeben:

Zeit in Stunden	0	3	6,5	22,5
verbr. ccm Permanganatlösung	5,55	5,55	5,55	5,65

Achroodextrin II wurde also, trotzdem die Einwirkungsdauer auf 22,5 Stunden bei einer Optimumstemperatur ausgedehnt wurde, von frisch gefällter Diastase nicht angegriffen.

7. Einwirkung von Emulsin auf Achroodextrin II. 1,0265 g Dexrin wurden in Wasser gelöst, mit 50 mg Emulsin versetzt und auf 25 ccm im Meßkolben aufgefüllt. Die Lösung wurde im Temperierbad auf 45° gehalten. Dabei hat sich folgendes ergeben:

Zeit in Stunden	0	8	22*)	26
verbr. ccm Permanganatlösung	10	9,95	9,95	10,05

*) Über Nacht im Eisschrank gestanden.

Die Reduktion hatte sich nicht verändert, das Emulsin also nicht gewirkt. Im Achroodextrin II sind demnach typische β -Bindungen, welche von Emulsin aufgespalten werden, nicht vorhanden.

8. Einwirkung von Takadiastase auf Achroodextrin II. 0,3658 g Dexrin wurden in Wasser gelöst mit 20 mg Takadiastase (von Parke, Davis & Co., Detroit, Mich. U. S. A. nach Takamine aus Aspergillus oryzae gewonnen) versetzt und auf 25 ccm im Meßkolben aufgefüllt. Nach Zusatz von 2 Tropfen Toluol als Antiseptikum wurde der Meßkolben in ein Temperierbad von 52° eingestellt und die Zunahme der Reduktion bis zur Erreichung eines konstanten Wertes von Zeit zu Zeit bestimmt, wobei sich folgendes ergab:

Zeit in Stunden	24	47	55*)	70	77
verbr. ccm Permanganatlösung	6,55	8,20	9,40	10,10	10,05

*) Zusatz von weiteren 20 mg Takadiastase.

Die Reduktion nahm, wie man sieht, stetig zu und erreichte erst nach 70 Stunden einen konstanten Wert. Die restierende Lösung wurde durch Gürfilter blank filtriert und in ihr die Osazoneprobe ausgeführt, welche Glucosazone vom Schmp. 197° lieferte. Der Gehalt an Glucose nach Beendigung der Einwirkung der Takadiastase berechnet sich zu 107,6 % der angewandten Substanz. Der theoretische Wert beträgt für Achroodextrin II 109,09 %. Die Einwirkung der Takadiastase, die ohne Zweifel durch die in ihr enthaltene Glykase bedingt ist, führt demnach, wenn auch langsam, Achroodextrin II quantitativ in Glucose über. Damit dürfte sich auch das Auftreten von Dextrinen wie Priors¹⁾ Achroodextrin III, welches zwischen Maltose und Achroodextrin II steht, in der Bierwürze erklären, da im Malzsaft auch eine Glykase²⁾ vorkommt.

9. Gärversuch mit *Saccharomyces Pombe*. 1 g Achroodextrin II wurde nach dem Auflösen in 25 ccm Wasser mit der in einem Freudenreichkölbchen enthaltenen Kultur des *Saccharomyces Pombe* versetzt und bei 24° zur Gärung angestellt. Selbst nach 48 Stunden war, wie durch Wägung des Gärkölbchens festgestellt wurde, keine Gärung eingetreten. Diese Hefe, welche sonst besonders als Dexrin vergärend gilt, hat somit auf Achroodextrin II nicht eingewirkt.

10. Gleichzeitige Einwirkung von untergäriger Hefe und Diastase auf Achroodextrin II. 1,002 g Dexrin in 25 ccm Wasser gelöst wurden im Gärfläschchen (s. u.) mit 20 mg gefällter Diastase und 0,5 g Hefe im Thermostaten bei 24° zu Gärung angestellt. Dabei ergab sich folgendes:

Zeit in Stunden	0	22	27	48	67	98	100	117
Gew. d. Gärfl. . g	84,3024	83,9504	83,9122	83,8740	83,8532	83,8195	83,8113	83,8111
Differenz	0,3520	0,0382	0,0383	0,0208	0,0387	0,0082	0,0002	

mäßigen Strom getrockneter Luft — etwa eine Luftblase in der Sekunde — durch die Flüssigkeit streichen.

Schließlich wurde noch die Frage in Angriff genommen, ob beim diastatischen Abbau Maltodextrine, wie sie von Herzfeld, Ling und Baker, Brown und Morris beschrieben wurden, auftreten. Diese Achroodextrine sollen die Eigenschaft besitzen, von Diastase weiter abgebaut zu werden und vergärbar zu sein.

Wenn man sehr rasch bis zur Achroodextrinstufe abbaut und dann den Abbau sofort unterbricht, müßten in dem Verzuckerungsgemisch diese Maltodextrine enthalten sein und sich daraus isolieren lassen.

Im nachfolgenden wurde nach diesem Gedankengang verfahren.

1. Abbau der Stärke. 118 g Kartoffelstärke wurden in 500 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit einer blank filtrierten Lösung von

¹⁾ Bayrisches Brauer-Journal 1900, X, 206.

²⁾ E. Kröber, Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1895, S. 325.

4 g nach Lintner aus Luftmalz gewonnener Diastase in 500 ccm Wasser versetzt. Ins siedende Wasserbad eingesetzt, wurde in 4' 47" die Temperatur von 72° erreicht, worauf durch möglichst rasche Kühlung in Eiswasser auf 15° die Einwirkung der Diastase unterbrochen wurde. Nach der Filtration durch Gürfilter zeigte das Filtrat keine Jodreaktion mehr. Der Abbau war somit bis zur gewünschten Stufe gegangen. Die Lösung wurde dann auf drei Viertel ihres Volumens eingedampft. Bei einem Trockensubstanzgehalt von 13,934 g in 100 ccm ergab sich für $[\alpha]_D = 140,3^\circ$ für $R_m = 77,49$.

[2. Vergärung des erhaltenen Verzuckerungsgemisches.

Während die Hauptmenge der erhaltenen Lösung (670 ccm) in zwei Gärflaschen unter Zusatz von je 20 g untergäriger Hefe vergoren wurde, wurde zugleich durch quantitative Gärversuche festgestellt, welcher Art die vergorene Substanz ist.

Zu diesem Zweck wurden zunächst 20 ccm der Lösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 13,934 Vol.-% mit 0,5 g Hefe versetzt und im Gärkölbchen bei 24° vergoren. Nach 72 Stunden war die Gärung beendet. Der Gewichtsverlust betrug 0,982 g. Es waren somit vergoren 0,982 g \times 2,047 = 2,0101 g = 72,12% des angewendeten Verzuckerungsgemisches. Ein Kontrollversuch ergab folgendes: 15 ccm dieser Lösung mit 0,3 g Hefe während 72 Stunden vergoren ergaben einen Gewichtsverlust von 0,7356 g. Die vergorene Substanz war demnach 0,7356 g \times 2,047 = 1,506 g = 72,05% des Verzuckerungsgemisches; im Mittel aus beiden Versuchen ergibt sich somit 72,08%. Nach

dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad wurde die Menge der vergorenen Substanz durch reine Maltose ersetzt auf 25 ccm aufgefüllt und analysiert. Dabei ergab sich folgendes:

$$[\alpha]_D = 138,70^\circ, R_m = 77,2; [\alpha]_D = 138,9^\circ, R_m = 77,35.$$

Vor der Gärung zeigte das Gemisch die Werte

$$[\alpha]_D = 140,3^\circ, R_m = 77,49.$$

Bei dem Ersatz des vergorenen Anteils des Verzuckerungsgemisches durch reine Maltose wurde somit ein Gemisch erhalten, das die gleiche spezifische Drehung und Reduktion zeigte wie das ursprüngliche Gemisch. Hieraus ergibt sich, daß der vergärbare Anteil des Verzuckerungsgemisches nur Maltose sein konnte. Dieser Schluß läßt sich noch durch folgende Berechnung erhärten. Besteht das Verzuckerungsgemisch tatsächlich aus 72,08% Maltose und 27,92% eines Dextrin-gemisches, dessen Reduktion $R_m = 17,8$ ergab, so müßte die Gesamtreduktion $72,08 + \frac{17,8 \cdot 27,92}{100} = 77,04\%$ Maltose anzeigen. Die Be-

stimmung der Reduktion ergab, wie bemerkt, 77,49%. Nachdem der vergärbare Anteil des Verzuckerungsgemisches bestimmt und identifiziert war, wurde an die Isolierung des unvergärbaren Anteils und die Zerlegung in seine Bestandteile gegangen.

3. Isolierung des unvergärbaren Anteils. Die Hauptmenge der das Verzuckerungsgemisch enthaltenden Lösung wurde, wie oben angegeben, zur Gärung angestellt. Nach beendeter Gärung, welche 72 Stunden in Anspruch nahm, wurde die Hefe abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, zur Entfernung von Eiweißstoffen mit Tannin und Bleiessig versetzt, darauf mit Aluminiumhydroxyd geklärt und schließlich im Vakuum völlig zur Trockne gebracht. Auf diese Weise wurden 18,5 g eines lockeren, schwach gelbfärbten Pulvers erhalten mit $[\alpha]_D = 182^\circ$ und $R_m = 17,8$.

4. Trennung des Dextringemisches und Isolierung von Achroodextrin II aus dem in Pyridin löslichen Teil durch Alkoholfällung. Eine früher gemachte Beobachtung, daß höhere Dextreine in Pyridin unlöslich sind, fand Verwendung zur Trennung des vorliegenden Dextringemisches. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: 16 g des Dextringemisches wurden 5 mal mit je 20 ccm Pyridin unter Erwärmung auf 40° je 20' lang digeriert. Dabei ging ein Teil in Lösung, während ein körniger Rückstand verblieb, der sich auf der Nutsche gut absaugen ließ. Die angegebene Temperatur von 40° darf nicht überschritten werden, weil sonst die Gefahr besteht, daß der unlösliche Teil eine gallertige Beschaffenheit annimmt. Die fünf Filtrate wurden vereinigt und die Alkoholfällung in der Weise ausgeführt, daß man die Pyridinlösung unter kräftigem Umrühren in Alkohol einfließen ließ. Vorgelegt wurden 40 ccm Alkohol. Die ersten

Tropfen gaben eine Fällung in groben Flocken, welche rasch infolge des steigenden Pyridingehaltes feinflockig und rein weiß wurden. War so das Verhältnis zwischen Pyridin und Alkohol für die Erzielung eines möglichst reinen Produktes eingestellt, so wurde dieses durch Einfüllenlassen von Alkohol aus einem zweiten Tropftrichter annähernd beibehalten. Dabei wurde der Zusatz von Pyridinlösung so geregelt, daß auf je 3 Tropfen Alkohol 1 Tropfen Pyridinlösung und gegen Schluß auf 5 Tropfen Alkohol 1 Tropfen Pyridinlösung kam. Diese kleine Abänderung gegen die frühere Art der Pyridin-Alkoholfällung hat den Vorteil, daß die Menge des zunächst grobblockigen Anteils, welcher Träger mehr oder minder großer Verunreinigungen ist, verschwindend klein wird.

Die erhaltene Fällung wurde auf der Nutsche abgesaugt, zur Entfernung des Pyridins 4 mal mit je 70 ccm Alkohol absol. am Rückflußkühler ausgekocht und nach zweimaligem Aufschäumen in je 50 ccm Äther nach der Filtration im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden erhalten 7 g eines rein weißen, lockeren Pulvers von $[\alpha]_D = 177,2^\circ$ und $R_m = 23,78$.

Es dürfte außer Zweifel stehen, daß es sich bei vorliegendem Produkt nur um Achroodextrin II handeln kann!

5. Untersuchung des in Pyridin unlöslichen Teiles des Verzuckerungsgemisches. Dieser wurde nach sechsmaligem Auskochen mit je 50 ccm Alkohol absol. zur völligen Beseitigung des Pyridins zweimal in Äther aufgeschäumt, auf der Nutsche abgesaugt und bei 100° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei wurden 1,5 g eines schwach gelbfärbten Pulvers erhalten mit $[\alpha]_D = 189,4^\circ$ und $R_m = 16,74$.

Vergleicht man diese Werte mit den von Lintner und Düll für Achroodextrin I angegebenen $[\alpha]_D = 192^\circ, R_m = 10$, so ist die Annahme berechtigt, daß der in Pyridin unlösliche Teil des unvergärbaren Dextringemisches wesentlich Achroodextrin I ist. Die etwas niedrigere Drehung und zu hohe Reduktion dürfte von adsorbierten kleinen Mengen Achroodextrin II herrühren.

Auch bei dieser Versuchsreihe ist es nicht gelungen, ein Dextrin zu finden, das zwischen Achroodextrin II und Maltose steht. Beim rein diastatischen Abbau der Stärke treten solche offenbar nicht auf. Wo sie gefunden wurden, sind sie jedenfalls aus diastatischen Dextrinen durch Glykasewirkung entstanden. Die Ergebnisse vorstehender Arbeit sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

1. Beim diastatischen Abbau wird die Stärke nicht quantitativ in Maltose übergeführt. Es entsteht vielmehr stets neben Maltose das gegen Diastase widerstandsfähige Achroodextrin II.

2. An Stelle der bisher verwendeten Alkoholfällung aus wässriger Lösung läßt sich besonders zur Trennung von Gemischen niederer Abbauprodukte der Stärke mit Vorteil die Pyridinalkoholfällung verwenden.

3. Die beste und einfachste Methode der Benzoylierung des Achroodextrins II ist die in Pyridinlösung.

4. Das zweckmäßigste Verfahren der Benzoyl- und Acetylbestimmung besteht in der Verseifung mit Natriumäthylat und darauffolgender Titration des unverbrauchten Alkalis.

5. Achroodextrin II liefert bei der Benzoylierung oder Acetylierung ein Dibenzooat oder Diacetat, bezogen auf die $C_6H_{10}O_6$ -Gruppe.

6. Achroodextrin II wird von Diastase, Emulsin und dem *Saccharomyces Pombe* nicht angegriffen. Takadiastase baut es quantitativ zu Glucose ab. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Diastase und Hefe wird es völlig vergoren.

7. Beim rein diastatischen Abbau der Stärke konnten Dextrine, welche zwischen Maltose und Achroodextrin II stehen, nicht festgestellt werden. Wo sie sich finden, z. B. im Bier, müssen sie durch Glykasewirkung entstanden sein.

[A. 279.]

Neue Bücher.

Tonindustrie-Kalender 1923. Berlin NW 21. Verlag der Tonindustrie-Zeitung. 103 S. 10, 14, 5.

Dem bekannten Kalender ist außer einem „Bezugsquellenverzeichnis für die Baustoffindustrie“ und einem „Bücherverzeichnis Steine und Erden“ ein gut redigierter „Technischer Teil“ beigegeben, der mit seinen Aufsätzen von Hasak, Hecht, Burchartz, Cramer u. a. dem Fachmann vielerlei Anregung geben dürfte. [BB. 295.]

Friedrich H. A. K. Wecke.

Leitfaden für den pharmazeutischen Unterricht. Von Dr. Conrad Stich, Apotheker und Nahrungsmittelchemiker, Leipzig. Dresden u. Leipzig; Verlag Theodor Steinkopff. 1922. 92 S. GrdZl. M 2

Mit dem vorliegenden Leitfaden, einer erweiterten Fassung der in der „Pharmazeutischen Zentralhalle“ von Zeit zu Zeit erschienenen einschlägigen Aufsätze, wird dem von Fachgenossen des Verfassers

