

Destillation festgestellten Anzahl Kubikzentimeter des abgetriebenen Materials noch den Korrektionsfaktor addieren, um zum richtigen Ergebnis zu gelangen. Dieses ist um so stärker vom unkorrigierten Wert verschieden, je geringer die Beladung der Kohle war. Das Korrektionsglied ist nicht für alle adsorbierbaren Dämpfe gleich und muß demnach, wenn z. B. Äther oder Methylalkohol zur Bestimmung gelangen, für die angewandte Apparatur und Kohlemenge und Kohleart ermittelt werden. Dieser das Korrektionsglied bedingende konstante Verlust wird durch folgende Umstände verursacht:

1. Adhäsionsverluste im Kühler und Bürette,
2. Verdampfungsverluste, welche ganz besonders im Anfang auftreten, solange noch durch Dampf zu verdrängende Luft vorhanden ist,
3. ein Teil des adsorbierten Benzols, das nach dem Abtreiben noch in der Kohle bleibt ¹⁾, wird durch den Trocknungsvorgang entfernt.

ad 1. Die Adhäsionsverluste sind kaum völlig zu beseitigen, sie bilden, wenn immer dieselbe Apparatur ohne Auswaschen des Kühlers benutzt wird, den geringsten Teil des Gesamtverlustes.

ad 2. Die Verdampfungsverluste könnten dadurch vermindert werden, daß man vor dem Abtreiben die Apparatur evakuiert oder erst Dampf einleitet und später mit der Außenerhitzung beginnt. Mit solcher Arbeitsweise wären aber namhafte Komplikationen verknüpft.

ad 3. Der Rückhaltverlust läßt sich wohl durch Erhöhung der Abtreibetemperatur verringern, aber nicht völlig beseitigen.

Will man also Bestimmungen adsorbierter Dämpfe, z. B. Benzolbestimmungen, in Leucht- oder Kokereigas mit aktiver Kohle vornehmen, so hat man nach folgenden Gesichtspunkten zu verfahren:

1. Man arbeite immer mit derselben Apparatur und bei gleichbleibender Temperatur.
2. Man bestimme das durch mehrfache Umstände bedingte Korrektionsglied.
3. Man verfähre bei den darauffolgenden Untersuchungen genau so wie bei der Bestimmung des Korrektionsgliedes und bringe dieses in Anrechnung.

Zusammenfassung: 1. Es wurde erneut festgestellt, daß bei der Wiedergewinnung von Benzol aus aktiver Kohle mit Dampf bei 130° ein dem absoluten Betrage nach gleichbleibender Verlust entsteht.

2. Es wurden die Verlustquellen kritisch beleuchtet.

3. Es wurden Richtlinien für die Bestimmung adsorbierter Dämpfe, z. B. für die Benzolbestimmung in Leucht- oder Kokereigas mittels aktiver Kohle aufgestellt. [A. 23.]

Die Bestimmung der Stärke in technischen Stärkeprodukten und in Pflanzenteilen auf optischem Wege mit Hilfe des Interferometers.

Von Dr. OTTOMAR WOLFF.

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Stärke-Zuckerfabrik-Aktiengesellschaft vorm. C. A. Koehlmann & Co. in Frankfurt (Oder).

(Eingeg. 20. 1. 1924.)

Zur Bestimmung der Stärke sind verschiedene Methoden bekannt und in Anwendung. Für den Techniker und auch für den Wissenschaftler ist es oft von großer Bedeutung, den Gehalt eines bestimmten Produktes an Stärke festzustellen. Bei reinem, stärkehaltigem Material, wie z. B. Kartoffelmehl, Maisstärke und anderen Stärkesorten, deren Reinheit ziemlich groß ist, ist diese Bestimmung mit allen bekannten Methoden leicht ausführbar. Entweder wird die Stärke durch Reagentien in Maltose oder, was häufiger der Fall ist, in Glucose übergeführt, dieselbe nach bekannten chemischen Verfahren bestimmt, und daraus der Stärkegehalt berechnet, oder aber die Stärke wird unter Zuhilfenahme von Säuren oder anderen lösenden Reagentien in Lösung gebracht, und der Stärkegehalt der Lösung, sei es durch Polarisation oder auf andere Weise, z. B. durch nachträgliche Ausfällung, bestimmt.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Bestimmung der Stärke im Pflanzenmaterial, das neben der Stärke noch Faserbestandteile und den Inhalt der Zellen, also Eiweißstoffe enthält. Es ist bekannt, daß die Zellwände der Pflanzen nicht nur aus Cellulose bestehen,

sondern daß sie neben der Cellulose noch Ligninsubstanzen, Hemicellulose und andere Substanzen in wechselnder Menge enthalten. Auch die Eiweißstoffe können bei der späteren Bestimmung der Stärke, sei es auf optischem Wege durch Polarisation, sei es auf chemischem Wege, mit Hilfe der Fehling'schen Lösung zu Fehlerquellen Anlaß geben.

Besonders die Hemicellulosen zeigen äußerst geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Eingriffen. So ist es bekannt, daß z. B. die Mittellamellen des Kartoffel- und Möhrenparenchyms schon durch Salzsäure von 0,1 % leicht und rasch hydrolysiert werden ¹⁾.

Wichtig war es für uns, eine Methode zu haben, welche es gestattet, in Kartoffelmehlen und Stärken verschiedenster Reinheit den wirklichen Stärkegehalt zu bestimmen. Obgleich diese Bestimmung mit den bisher bekannten Methoden ohne große Schwierigkeiten auszuführen ist, sind wir doch zur Bestimmung des Stärkegehaltes mit Hilfe des Interferometers geschritten, da diese Bestimmung in kurzer Zeit ohne besondere Reagentien mit einer außergewöhnlichen Genauigkeit möglich ist. Außerdem wollten wir eine Methode finden, welche es gestattet, in dem zerriebenen und ausgewaschenen Kartoffelbrei, der sogenannten Pülpe, den noch vorhandenen Stärkegehalt, die „gebundene Stärke“, einwandfrei zu bestimmen. Diese gebundene Stärke ist in der Pülpe in den noch unzerrissen gebliebenen Zellen der Kartoffel enthalten. Es handelt sich also darum, die in den Zellen befindlichen Stärkekörner in Lösung zu bringen und in der Lösung den Stärkegehalt zu bestimmen.

Von der Beschreibung des Interferometers, welches von Löwe konstruiert ist und von der Firma Carl Zeiß, Jena, gebaut wird, glaube ich absehen zu können, da dieselbe schon wiederholt erfolgt ist ²⁾. Da im Interferometer nur der Unterschied in den Brechungs-exponenten zweier Flüssigkeiten gemessen wird, und zwar ausgedrückt in Trommelteilen, und jedes Interferometer ein Individuum für sich darstellt, so daß zwei Instrumente ohne weiteres nicht miteinander vergleichbar sind, ist es nötig, für jedes Instrument erst eine Eichkurve herzustellen.

Zur Bestimmung des Stärkegehaltes in Kartoffelmehlen verfährt man folgendermaßen: In zwei gleiche Meßkolben von 200 ccm In-

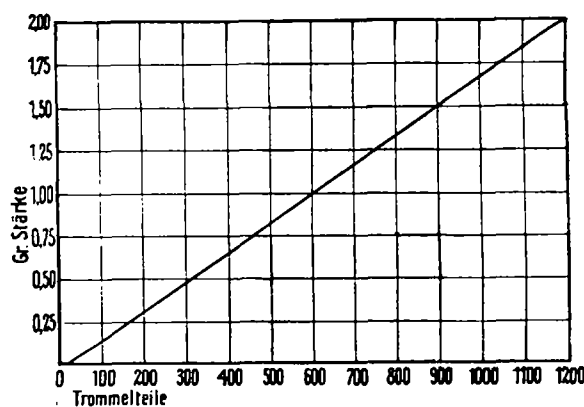


Fig. 1.

halt wägt man je 0,1, 0,2, 0,5 usw. bis 2 g einer absolut reinen und trocknen Stärke, füllt die Kolben etwa bis zur Hälfte mit Wasser (es ist gleichgültig, ob man destilliertes oder gewöhnliches Leitungswasser anwendet, nur ist es erforderlich, in beiden Kolben das gleiche Wasser zu nehmen), kocht den Inhalt des einen Kolbens zur Verkleisterung der Stärke auf, kühlt ihn sodann auf etwa 40° ab und versetzt nun beide Kolben mit 20 ccm einer 1½-%igen Diastaselösung (Diastase-Maltin von Kahlbaum). Den Kolben mit dem unverkleisterten Inhalt läßt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, der Kolben mit der verkleisterten Stärke wird für eine Stunde in einem Wasserbad von etwa 42° der Einwirkung der Diastase unterworfen. Die Diastase braucht für den Vergleichungsversuch nicht abgetötet zu werden, da, wie es bekannt ist und wir uns durch wiederholte stundenlange Versuche überzeugt haben, die Diastase unverkleisterte Stärkekörner nicht angreift. Nach Ablauf einer Stunde werden beide Kolben in ein Kühlbad gesetzt, um sie auf normale Temperatur abzukühlen. Es wird in jeden Kolben je 1 g einer möglichst reinen (durch Schlämmen und Behandeln mit Salzsäure und nachheriges Trocknen gereinigten) Kieselgur gegeben, zur Marke aufgefüllt, und der Inhalt beider Kolben durch gleich große trockne Faltenfilter filtriert. Beide erhaltenen Lösungen werden im Interferometer in der 10-mm-Kammer miteinander verglichen, und die abgelesenen Trommelteile in ein Koordinatensystem eingetragen, wobei auf

¹⁾ Reinitzer, Hölpe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. 23, 174.

²⁾ Chem. Ztg. 1911, S. 557; 1912, S. 537; 1915, S. 105; 1921, S. 405.

⁴⁾ Vgl. Berl u. Schwebel, Z. f. ang. Ch. 36, 541 [1923].

der Abszisse die Trommelteile und auf der Ordinate die angewandten Gramm Stärke verzeichnet werden. Auf diese Weise erhält man eine Kurve, welche für unser Instrument einer graden Linie gleichkommt.

Soll nun eine Stärke von unbekannter Zusammensetzung untersucht werden, so werden je 2 g derselben in zwei 200-ccm-Kolben gebracht, wie vorher beschrieben die eine Portion verkleistert, mit Diastase aufgelöst und nach dem Filtrieren im Interferometer verglichen. Aus der abgelesenen Zahl der Trommelteile läßt sich ohne weiteres der Gehalt an Stärke in den angewandten 2 g, und somit der Prozentgehalt bestimmen.

Die Bestimmung der Stärke im faserigen Material, also in Pflanzenteilen, bei denen die Zellwände noch nicht alle zerrissen sind, die Stärke also noch in den Zellen enthalten ist, gestaltet sich wesentlich schwieriger. Will man in diesem Falle mit Diastase arbeiten, so wird man sehr bald die Erfahrung machen, daß die Diastase durchaus nicht alle Stärke auflöst, wovon man sich leicht durch die Betrachtung des festen Rückstandes im Mikroskop überzeugen kann. So ist es uns z. B. nach 48stündiger Einwirkung sogar öfters erneuerter Diastaselösung nicht gelungen, alle Stärke in der Kartoffelpulpe in Lösung zu bringen. Es ist zwar von Frank-Kamenetzky³⁾ eine Methode zur Stärkebestimmung ausgearbeitet worden, wobei auch die Diastase als lösendes Agens dient, und die Konzentration der Lösung mit Hilfe des Refraktometers bestimmt wird. Frank-Kamenetzky ging dabei hauptsächlich von Mais aus und erwähnt, daß die Probe äußerst fein gemahlen sein mußte. Wie diese Mahlung erreicht wurde, und ob wirklich sämtliche Stärke in Lösung gegangen ist, läßt sich ohne weiteres nicht feststellen, ergibt sich jedoch indirekt aus der Veröffentlichung. Wohl deshalb, weil die in den Zellen enthaltene Stärke durch Diastase nur äußerst schwer in Lösung gebracht werden kann, ist anzunehmen, daß meistens zur Bestimmung der Stärke in faserhaltigen Material andere Methoden benutzt werden. Nach Lintner⁴⁾ wird das Material mit konzentrierter Salzsäure oder nach einer andern Modifikation mit Schwefelsäure verschiedener Grädigkeit übergossen und bei Zimmer-temperatur stehengelassen. Auf diese Weise soll sich der Stärkegehalt durch Polarisation in der filtrierten Lösung bequem bestimmen lassen. Bei reinem Stärkematerial, das keine Fasern enthält, gelingt diese Bestimmung auch, wenn man schnell genug arbeitet, so daß ein weiterer Abbau der Stärke vermieden wird. Sind dagegen Pflanzenfasern vorhanden, so wird man stets eine mehr oder minder starke Auflösung derselben bewirken und dadurch wesentlich zu viel Stärke finden. Desgleichen kann man nach Lintner das Material durch 2 1/2 stündiges Kochen mit 15 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,125) und 200 ccm Wasser behandeln und dadurch die Stärke in Glucose verwandeln und sie auf bekannte Weise mit Fehlingscher Lösung bestimmen. Nach unseren Erfahrungen werden aber auch in diesem Falle mehr oder weniger große Mengen von Hemicellulose aufgelöst. Nach andern Verfahren wird mit Weinsäure oder ähnlichen Säuren im Autoklaven gekocht. Doch auch hier stellen sich dieselben Fehler wie bei den vorgenannten Methoden ein. Wir konnten uns davon überzeugen, daß alle mit Säuren arbeitenden Methoden recht ungenaue Resultate ergaben.

Um den Fehler, der bei der Behandlung des Pflanzenmaterials mit Säuren entsteht, zu vermeiden, bleibt weiter nichts übrig, als zur Diastase zu greifen. Erforderlich ist es, daß die Stärkekörner vollständig freigelegt werden, so daß die Diastase in kurzer Zeit auf dieselben einwirken kann. Nach längeren Versuchen ist es uns gelungen, ein äußerst einfaches und absolut sicheres Verfahren auszuarbeiten, welches obigen Anforderungen entspricht. Im folgenden gebe ich die Beschreibung des Analysenganges:

10 g des Pflanzenmaterials entsprechend etwa 0,5–1,5 g Trockensubstanz (in unserem Falle Pulpe) werden mit 10 g Seesand (von Kahlbaum mit Salzsäure gereinigt) und 20 ccm Wasser in einer Reibschale 10 Minuten lang äußerst sorgfältig verrieben. Bei Pflanzenmaterial von großer Widerstandsfähigkeit wird es vielleicht nötig sein, die Reibedauer etwas zu verlängern; jedenfalls ist es anzuraten, für jedes Material eine besondere Zeit festzusetzen und sich unter dem Mikroskop davon zu überzeugen, daß sämtliche Zellen zerrissen sind. Die zerriebene Probe wird unter Vermeidung von Verlusten in einen 200-ccm-Kolben gespült, wobei der Kolben nur etwa zur Hälfte gefüllt sein darf. Der Inhalt des Kolbens wird aufgekocht, auf 40° abgekühlt, mit 20 ccm einer 1 1/2 %igen Diastaselösung versetzt, eine Stunde lang bei 42° der Einwirkung der Diastase unterworfen, wiederum abgekühlt, mit 1 g Kieselgur versetzt und zur Marke aufgefüllt.

Da außer der Stärke auch andere Stoffe, wie Eiweißstoffe, Säuren, Salze usw. in Lösung gehen können, ist es unbedingt erforderlich, einen blinden Versuch, genau wie den Hauptversuch, anzustellen. Es werden daher gleichfalls genau 10 g des Materials mit 10 g desselben Sandes wie vorher verrieben und die Lösung in den Kolben übergeführt, aber nicht aufgekocht. Zu dieser Lösung kommen dann dieselbe Diastaselösung und Kieselgur, worauf man den Kolben zur

Marke auffüllt und bei gewöhnlicher Temperatur stehenläßt. Die Kieselgur wird in beiden Fällen zugegeben, da durch das Verreiben mit Sand aus dem Pflanzenmaterial äußerst feine Stoffe entstehen, welche durch das Filter gehen und die Lösung stark trüben. Unter Zugabe von Kieselgur erhält man absolut blanke Filtrate. Beide Lösungen werden durch gleich große trockne Faltenfilter filtriert und im Interferometer miteinander verglichen. In einzelnen, besonders in bestimmenden Fällen setzt man den blinden Versuch, wie beschrieben, an, kann aber das Zerreiben fortlassen, was wesentlich zur Ersparnis an Arbeit und Zeit beträgt.

Der Stärkegehalt läßt sich in diesem Falle aber nicht nach der früher festgestellten Tabelle bestimmen, da durch die Zugabe des Sandes der Inhalt der Kolben nicht mehr genau 200 ccm ist. Man muß also für diesen Zweck eine besondere Tabelle herstellen, welche man dadurch erhält, daß man in zwei 200-ccm-Kolben je 0,1–1,5 g Stärke bringt, 10 g Sand hinzufügt, den Inhalt des einen Kolbens verkleistert, beide Kolben sodann mit 20 ccm derselben Diastaselösung beschickt und nach der Einwirkung derselben unter Zugabe von je 1 g Kieselgur zur Marke auffüllt. Durch Eintragen der erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem erhält man eine Tabelle, aus der sich sodann bei Anwendung der gleichen Arbeitsweise der Stärkegehalt des Pflanzenmaterials jeglicher Herkunft feststellen läßt.

Erwähnt muß werden, daß schon in den Pflanzen vorhandene Zuckerarten in diesem Falle den Stärkegehalt nicht beeinflussen, da ja durch Ansetzen des blinden Versuches eine automatische Subtraktion sämtlicher in der Pflanze in Lösung gewesenen Stoffe erfolgt.

Etwas störend empfanden wir am Anfang die geringe Menge des zur Anwendung gelangten Ausgangsmaterials, da durch Ungleichmäßigkeit in demselben Fehler verursacht werden können, welche durch eine größere Einwäge sonst leicht ausgeglichen werden. Jedoch haben wir uns überzeugt, daß bei einer dreimaligen Ausführung einer Analyse aus demselben Material eine absolute Übereinstimmung erzielt wird. Es wurde z. B., auf Trockensubstanz berechnet, gefunden:

	nach der Methode von Lintner durch Kochen mit Salzsäure	nach der optischen Methode im Interferometer
I. gebundene Stärke 59,3 %		47,0 % 47,0 % 47,0 %
II. „ „ 46,0 %		33,15 % 33,10 % 33,10 %
III. „ „ 51,7 %		37,1 %

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, daß die neue Methode weniger Stärke anzeigt, und daß der höhere Gehalt nach der Lintnerschen Methode auf das Auflösen von Cellulose mit Säuren zurückzuführen ist.

Es könnte entgegengehalten werden, daß nach der optischen Methode nicht sämtliche Stärke in Lösung gegangen ist, jedoch haben wir uns durch wiederholte Ausführung derselben Pulpe überzeugt, daß wir stets gleiche Resultate erzielten, und sodann festgestellt, daß nach der Einwirkung der Diastase auch niemals eine Spur von Stärkekörnern unter dem Mikroskop festgestellt werden konnte.

Indem ich diese Methode der Öffentlichkeit übergebe, ist es mir eine angenehme Pflicht, vor allem meinen Mitarbeitern Frl. Anni Ludwig, welche mir bei den vergleichenden Untersuchungen der verschiedenen Methoden geholfen hat, als auch Herrn Dr. Miermeister, welcher wesentlich bei der Ausarbeitung der neuen Methode mitgearbeitet hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[A. 9.]

³⁾ Chem.-Ztg. 32, 157 [1908].

⁴⁾ Ztschr. f. Untersuchung v. Nahr.- u. Genußm. 14, 205 [1907].

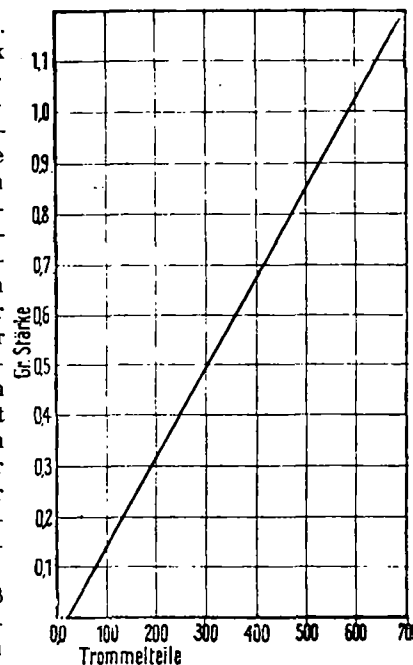


Fig. 2.