

Literatur haben, wird sich von selbst auch der Praktiker dieser zuwenden und dem volkstümlich-irreführenden Gefasel der Nichtchemiker den Rücken drehen. So mancherlei zeigt, daß schon jetzt das Bedürfnis nach wissenschaftlich gediegenen Fachbüchern auf vielen Gebieten dringend ist, daß der Praktiker versucht, die vorhandenen wissenschaftlichen Werke durchzuarbeiten, daß er aber immer wieder an der dem Laien nicht verständlichen Sprache der Wissenschaft scheitert. Und ich kann der Mehrzahl unserer Wissenschaftler den Vorwurf nicht ersparen, daß die diesbezüglichen Vorwürfe der Praxis nicht unberechtigt sind.

Es ist natürlich nicht zum mindesten damit getan, daß man die wissenschaftliche Namengebung in eine deutsche „Normalübersetzung“ überträgt. Ich bin ein Gegner der Verdeutschungssucht, soweit sie die Wissenschaft betrifft. Man mißversteht sich nur, wenn man verdeutscht. Wozu würde es führen, wenn man etwa dem Vorschlag des Herrn Lenné aus Berlin (Farben-Ztg. 34, 679) folgend, „Emulsion“ mit Mischung, „Katalyse“ mit chemischer Prozeß, „diffus“ mit ausgedehnt und „reziprok“ mit gleichwertig übersetzte! Das Re-

sultat stände in reziprotem Wert zu dem, was Herr L. erhofft! Die wissenschaftliche Sprache kann nie allgemeinverständlich sein und keine Allgemeinübertragung ins Deutsche finden. Wenn sich unlängst in „Form und Farbe“ ein Ungenannter darüber beschwerte, daß in Wagner, „Körperfarben“ die Anreicherung einer Körperfarbe in Lack eine „Dispersion“ und in Scheibor, „Lacke und ihre Rohstoffe“ das „Gegenteil“, nämlich die Lösung eines Harzes in einem flüchtigen Lösungsmittel, ebenfalls eine Dispersion genannt werde, so läßt sich da sehr wenig machen und eine Erklärung des Dispersionsbegriffs diesem Herrn gegenüber erscheint fast aussichtslos. Von Fall zu Fall aber läßt sich verdeutschen, bzw. was viel wichtiger ist, für die prägnante chemische Ausdrucksweise eine leichtfaßliche Erläuterung geben. Und für sie wird der aufrichtige Praktiker, der bereit ist, vom Chemiker etwas zu lernen, dankbar sein.

Mögen diese Zeilen manchen Chemiker anregen, sich dieser verachteten Seite des Schrifttums zu erbarmen! Dann wird der chemische Unsinn aus der volkstümlichen Literatur bald verschwinden. [A. 9.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Zur Bestimmung der Stärke mit Hilfe des Interferometers nach Dr. O. Wolff.

Von B. ELEMA.

Laboratorium des „Aardappelmeelverkoopbureau“ in Veendam, Holland.

(Eingeg. 18. Dezember 1928.)

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren wurde von Dr. O. Wolff (1) ein neues Verfahren zur Bestimmung der Stärke in Pflanzenteilen auf optischem Wege mit Hilfe des Interferometers veröffentlicht. Das Prinzip dieses Verfahrens ist folgendes.

In einer gewogenen und sehr fein zerriebenen Menge des Pflanzenmaterials wird die vorher verkleisterte Stärke bei 40° der Wirkung der Diastase ausgesetzt. Zur selben Zeit wird auch ein blinder Versuch angestellt; jetzt aber wird die Stärke nicht verkleistert, und man läßt die Einwirkung der Diastase bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Die beiden Lösungen werden filtriert und im Interferometer miteinander verglichen. Für die genauen Angaben möge auf die Arbeit von Wolff verwiesen werden.

Auffallend ist es, daß in nahezu allen veröffentlichten Vergleichsanalysen das Verfahren nach Wolff Zahlen gibt, welche oft außerordentlich viel niedriger sind als die nach anderen Methoden erhaltenen (2). Es wäre also wichtig, aufzufinden, welche die Ursachen dieser großen und schwankenden Differenzen sind, um so mehr, weil versucht worden ist, die Betriebskontrolle der Reiben in der Kartoffelstärkefabrik nach diesem Verfahren durchzuführen (3).

Ein wichtiger Punkt des Verfahrens ist, daß das zu untersuchende Material sehr fein zerrieben wird, bevor man zur Verkleisterung schreitet. Nach Wolff sollen die Stärkekörner vollständig freigelegt werden, so daß die Diastase in kurzer Zeit auf dieselben einwirken kann. Die erforderliche Reibedauer ist abhängig von der Widerstandsfähigkeit des Pflanzenmaterials. Daher werden bei Kartoffelpülpe z. B. 10 g, entsprechend etwa 0,5–1,5 g Trockensubstanz, mit 10 g Seesand (von Kahlbaum, mit Salzsäure gereinigt) und 20 ccm

Wasser in einer Reibschale 10 Minuten lang äußerst sorgfältig verrieben. Hinsichtlich meiner weiter unten folgenden Betrachtungen ist es wichtig zu beachten, daß man nach Wolff in einzelnen Fällen bei dem blinden Versuch das Zerreiben unterlassen kann. Für Kartoffelpülpe wird offenbar anfangs auch beim blinden Versuch das Zerreiben bevorzugt, später (4) aber wird angegeben, daß das Zerreiben „sogar unterbleiben kann“.

Wolff nimmt hier offenbar an, daß das Zerreiben der Pülpe beim blinden Versuch keinen Einfluß auf den gefundenen Stärkegehalt hat, und dies ist doch nicht ohne weiteres anzunehmen. Von vornherein würde man sogar eher erwarten, daß bei dem äußerst sorgfältigen Zerreiben Stärke gelöst wird (5), und daher — falls bei dem blinden Versuch das Material zerrieben worden ist — der Stärkegehalt zu niedrig gefunden werden wird. Vielleicht ist hierin die Ursache der außergewöhnlich hohen Differenzen der nach dieser Methode und nach anderen Methoden gefundenen Stärkegehalte zu suchen. Da mir leider kein Interferometer zur Verfügung steht, konnte ich nur die Frage zu lösen versuchen, ob wirklich unter genannten Verhältnissen Stärke in Lösung geht.

Die Einwirkung der Diastase bei gewöhnlicher Temperatur auf die eventuell gelöste Stärke wird eine andere sein, als bei 40° auf die vorher verkleisterte Stärke. Es ist nicht unmöglich, daß im erst-erwähnten Fall die Abbauprodukte der Stärke, welche nur sehr wenig hydrolysiert worden ist, im Interferometer eine spezifisch größere Ablenkung geben werden; der Fehler würde sich alsdann noch entsprechend vergrößern. Außerdem ist zu beachten, daß beschädigte Stärkekörner nach vielen Angaben der Wirkung der Diastase leicht zugänglich sind (6). Daß durch das Reiben mit Sand tatsächlich

viele Körner beschädigt worden sind, ist nach Scheffer (7) durch Färbung mit Jod nachzuweisen.

Es müßten also folgende Fragepunkte untersucht werden:

I. Wird beim Zerreiben stärkehaltiger Pflanzenteile nach Wolff ein Teil der Stärke gelöst, und wenn ja, ist die gelöste Menge verhältnismäßig groß?

II. Ist die Einwirkung der Diastase bei gewöhnlicher Temperatur auf die beschädigten Stärkekörner wahrnehmbar?

Bei den Untersuchungen wurden Kartoffelpülpe und Kartoffelstärke verwendet.

2. Wird beim Zerreiben Stärke gelöst?

Von einer Pülpe von etwa 18% Trockensubstanz und 65% Stärkegehalt wurden 7 g während 10 Minuten verrieben mit 10 g Sand und 20 ccm Wasser. Die zerriebene Probe wurde in einen 100-ccm-Maßkolben gespült, zur Erzielung blanker Filtrate 1 g Kieselgur zugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert (Filtrierpapier Schleicher und Schüll 602, hart). Das Filtrat wurde von Jodlösung dunkelblau gefärbt.

Die gelöste Stärke wurde bestimmt nach von Fellenberg (8) mit einigen Abänderungen, welche die Analysendauer beträchtlich abkürzen, wie folgt.

50 ccm der Lösung werden mit 5 ccm einer Chlorcalciumlösung (spez. Gew. 1,3) versetzt und nachher mit so viel einer $n/50$ -Jodlösung, daß alle Stärke sich nach einigen Stunden als schwarze flockige Jodstärke absetzt. Die Jodstärke wird von der Lösung abzentrifugiert und die oben stehende klare gelbe Lösung vorsichtig abgossen oder abgehebert. Man rührt den Niederschlag mit einer 5%igen CaCl_2 -Lösung, der einige Tropfen Jodlösung zugesetzt sind, auf und zentrifugiert abermals. Dies wiederholt man noch einige Male. Nun füllt man die Zentrifugengläser mit 60%igem Alkohol, rührt auf, läßt 5–10 Minuten einwirken und zentrifugiert; der Alkohol wird wiederum abgehebert. Dies wiederholt man mit kaltem 90%igem Alkohol und öfters mit heißem 90%igem Alkohol durch Erhitzen im Wasserbade bei 75–80°, bis die Stärke ganz weiß geworden ist. Hiernach wird der Inhalt der Zentrifugengläser in einen Porzellanfiltriertiegel gespült, abgesogen, getrocknet, gewogen, gegläht und abermals gewogen. Die Gewichts-differenz entspricht der Stärke in 50 ccm der Lösung.

In drei verschiedenen Fällen wurden in dieser Weise 20, 15 und 15 mg Stärke gefunden. Das Volumen von 10 g Sand im Kolben von 100 ccm wurde zu 3,89 ccm bestimmt. Die Menge der durch das Zerreiben in Lösung gebrachten Stärke war also im ganzen beziehungsweise 38, 29 und 29 mg, während die abgewogene Pülpeprobe etwas mehr als 800 mg Stärke enthielt. Durch diese Verluste würde also der Stärkegehalt nach der Wolffschen Methode um ein erhebliches niedriger gefunden sein! Zu beachten ist dabei, daß für die Stärkebestimmung in Kartoffelpülpe nach Wolff die zu bestimmende Stärkemenge meist viel weniger als 800 mg beträgt, und die Stärkeverluste daher relativ größer sein können. Dies geht noch hervor aus den folgenden Versuchen.

Eine abgewogene Menge Superior-Kartoffelstärke wurde zusammen mit stärkefreier Kartoffelzellwandsubstanz verrieben¹⁾. Auf diese Weise wurden die Ver-

hältnisse, wie sie bei der Verreibung der Kartoffelpülpe selber auftreten, möglichst gut nachgeahmt. Wird nämlich reine Stärke mit Sand und Wasser verrieben, so entmischen diese sich leicht wieder, während aus Pülpe eine homogene Masse entsteht²⁾.

Die in Lösung gegangene Stärke wurde diesmal nicht nach von Fellenberg bestimmt, sondern durch Behandlung mit Diastase, nachherige Inversion und Bestimmung der gebildeten Glucose mit Fehling'scher Lösung auf jodometrischem Wege nach Schoorl (9). Auf diese Weise wäre es vielleicht möglich, falls die erhaltenen Zahlen verhältnismäßig viel größer sein sollten als die erstgefundenen, zu entscheiden, ob wirklich die Einwirkung der Diastase auf die beschädigten Stärkekörner großen Einfluß ausüben könnte. Zu diesem Zweck wurden also 0,5 g Superiorstärke (79,4 Trockensubstanz) mit 3,478 g Kartoffelzellwandsubstanz (14% Trockensubstanz), 10 g Sand und 20 ccm Wasser 10 Minuten verrieben. Die Probe wurde in einen 100 ccm fassenden Maßkolben gespült, mitsamt 20 ccm einer 2%igen filtrierten Diastaselösung, und bei Zimmertemperatur stengelassen. Nach einer Stunde wurde 1 g Kieselgur hinzugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. 20 ccm vom Filtrat A wurden noch mehrere Stunden bei 50° der Einwirkung der Diastase unterworfen, mit Salzsäure invertiert, neutralisiert, und der Gehalt an reduzierenden Substanzen als Glucose bestimmt zu 73,4 mg.

Zu gleicher Zeit wurden zwei blinde Versuche angestellt. Bei dem einen wurde die Stärke nach dem Zerreiben zugesetzt, bei dem anderen wurde weder Stärke noch stärkefreie Zellwandsubstanz, wohl aber Diastase hinzugefügt. In diesen beiden Fällen war der Gehalt an reduzierenden Stoffen als Glucose berechnet in 20 ccm der Lösung respektive 58,1 und 56,2 mg³⁾.

Die Differenz zwischen den Zahlen 73,4 und 58,1 gibt jetzt die Glucose in 20 ccm vom Filtrat A, welche durch Hydrolyse der vom Verreiben mit Sand gelösten, bzw. beschädigten Stärke gebildet worden ist. Unter Berücksichtigung des Volumens, das vom Sand und von der Stärke eingenommen wird (4,14 ccm), ist also im Filtrat A $95,86 \cdot 0,765 = 73,3$ mg Glucose anwesend. Dies entspricht einer Stärkemenge von 66,0 mg, welche durch Zerreiben von 397 mg Stärke und nachheriger Behandlung mit Diastase gelöst worden ist.

Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt, wobei aber weniger Stärke angewendet und die Filtrationsdauer viel kürzer genommen wurde, nämlich etwa eine Stunde. Zwei Stunden, nachdem Diastaselösung hinzugefügt worden war, wurden also 20 ccm vom Filtrat genommen, und wie oben die Glucose bestimmt. Von 198,5 mg der verwendeten Stärke waren in diesen beiden Versuchen respektive 15,5 und 16,7 mg in Lösung gegangen.

Beim Verreiben der beiden letzten Proben wurde weniger kräftig gerieben als bei der ersten. Zweifels- ohne wird die Menge der gelösten Stärke auch davon abhängig sein, inwiefern der Analytiker meint, der An-

²⁾ Allerdings könnte sich, weil alle Stärkekörner schon von vornherein frei sind, mehr Stärke lösen als dies bei der Kartoffelpülpe der Fall sein würde.

³⁾ Das etwas höhere beim ersten blinden Versuch gefundene Reduktionsvermögen ist nicht durch Einwirkung der Diastase auf die nicht zerriebene Stärke verursacht worden (vgl. S. 201). Das wahrscheinlichste ist, daß beim Verreiben der Zellwandsubstanz mit Sand ein Teil gelöst wird, welcher nach der Inversion mit Salzsäure zur Bildung reduzierender Stoffe Anlaß gibt.

¹⁾ Letztere wurde bereitet aus bei niedriger Temperatur getrockneter und zermahlener Kartoffelpülpe, durch wiederholtes Aufkochen und nachherige Behandlung mit Diastase. Nach jeder Behandlung mit Diastase wurde der nicht in Lösung gegangene Rest nochmals zermahlen; zuletzt wurde mit heißem Wasser ausgewaschen.

forderung „äußerst sorgfältig verreiben“ Folge geleistet zu haben. Wolff (1) gibt dagegen an, bei einer dreimaligen Ausführung einer Analyse aus demselben Material eine absolute Übereinstimmung erhalten zu haben. Nicht angegeben aber ist, ob auch drei blinde Versuche ausgeführt worden sind; daß mit einem blinden Versuch auf diese Weise dieselben Zahlen erhalten sind, dürfte wohl nicht wundernehmen. Außerdem ist es möglich, daß beim Verreiben desselben Materials durch denselben Analytiker stets etwa dieselbe Stärkemenge gelöst wird. Daß die Menge aber von Pülpe zu Pülpe wechselt, spricht wohl für sich, und dies könnte die großen Schwankungen in den Differenzen der gefundenen Stärkegehalte nach der Wolffschen und anderen Methoden erklären.

Aus den letzterhaltenen Ergebnissen ist im Vergleich zu den ersterhaltenen nicht ohne weiteres zu schließen, welche Einwirkung die Diastase auf die beschädigten Stärkekörner hat. Daher wurde gesucht, diese Frage in einem anderen Versuche zu lösen.

3. Die Einwirkung der Diastase auf beschädigte Stärkekörner.

Zur Lösung dieser Frage könnte man mit Sand verriebene Stärke nach dem Auswaschen der löslichen Stärke der Einwirkung der Diastase aussetzen. Weniger umständlich aber ist es, das zerriebene Material im ganzen zu verwenden und dann die Versuche derartig zu gestalten, daß die Einwirkungsdauer der Diastase auf die beschädigten Körner variiert, dagegen auf die gelöste Stärke immer dieselbe ist. Dies wird erreicht, indem man eine Suspension von zerriebener Stärke, welcher Diastase hinzugefügt worden ist, nach verschiedenen Einwirkungszeiten filtriert. Weil die Filtration einer Suspension mit Sand zerriebener Stärke sehr langsam fortschreitet, geht man am besten in der Weise vor, daß man nach verschiedenen Zeiten eine bestimmte Menge des Filtrats auffängt. Die im Filtrat vorhandene gelöste Stärke ist nun fortwährend der Einwirkung der Diastase ausgesetzt, während die neben der restierenden Flüssigkeit auf dem Filter zurückbleibenden beschädigten Stärkekörner eventuell ebenfalls von der Diastase angegriffen werden. Die verschiedenen Portionen des Filtrats werden dann nach weiterer Einwirkung der Diastase, jetzt unter optimalen Temperaturbedingungen und nachheriger Hydrolyse durch Säurebehandlung, analysiert.

Es wurden also 1 g Superior-Kartoffelstärke (79,4% Trockensubstanz) mit 10 g Sand und 20 ccm Wasser 10 Minuten in einer Reibschale verrieben. Eine zweite Probe wurde in gleicher Weise behandelt, und beide Proben wurden mit 600 mg Diastase in einem 200 ccm fassenden Maßkolben gespült. Nach einer halben Stunde wurden 2 g Kieselgur zugefügt, zur Marke aufgefüllt und filtriert; das Filtrat der ersten 20 Minuten wurde zurückgegossen. Anderthalb Stunden nach dem Moment, wo Diastase hinzugefügt worden war, wurden 20 ccm vom Filtrat genommen und beiseite gestellt: Filtrat IA. Nach weiteren zwei Stunden wurden wiederum 20 ccm genommen: Filtrat IB. Jetzt wurden nochmals 20 ccm filtriert, aber durch ein frisches Filter: Filtrat IIA. Während der Filtration, auch falls man das Filtrat der ersten 20 Minuten zurückgibt, wird nämlich die Flüssigkeit immer noch etwas klarer. Es wäre also nicht ganz ausgeschlossen, daß im Anfang der Filtration das Filtrat mehr kolloid gelöste Stoffe enthielt, welche die Ergebnisse beeinflussen könnten. Die Verhältnisse für die Filtrate IA und IIA sind aber, abgesehen von der Einwirkungsdauer der Diastase, nahezu gleich. Das Filtrat IIA wurde eine Stunde später als IB beiseite gestellt. Nach mehreren Stunden wurden von der zweiten Filtration noch 20 ccm ge-

nommen: Filtrat IIB. Zusammenfassend haben wir also die Filtrate aus der Tabelle I.

Tabelle 1.

Filtrate	Dauer d. Diastasebehandlung am Ende d. Filtration	Alter des Filters	Reduktionsvermögen als Glukose berechn. in 20 ccm
I A	1½ Stunden	1 Stunde	62,5 mg
I B	3½ Stunden	3 Stunden	66,6 mg
II A	4½ Stunden	1 Stunde	66,8 mg
II B	mehr als 9 Std.	mehr als 5½ Std.	68,7 mg

In diesen Filtraten wurde, wie dies unter 2 angegeben worden ist, die gelöste und hydrolysierte Stärke in Glucose umgewandelt und bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Es geht hieraus deutlich hervor, daß die beschädigten Stärkekörner mit der Zeit von der Diastase angegriffen werden, nach 3½ Stunden sind im ganzen etwa 33 mg Stärke mehr in Lösung gegangen als nach 1½ Stunden der Einwirkung. Das Alter des Filters hat offenbar wenig oder gar keinen Einfluß auf das Reduktionsvermögen von dem Filtrat; vgl. IB und IIA.

Es wurde bei diesen Versuchen also angenommen, daß die unbeschädigten Körner von der Diastase unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen werden. Für die von mir verwendete Superiorstärke habe ich gefunden, daß dies auch wirklich zutrifft. Nach einer Einwirkung während vier Stunden bei gewöhnlicher Temperatur von 600 mg Diastase auf 2 g Stärke wurde keine Zunahme des Reduktionsvermögens der filtrierten Lösung gefunden. Ein ähnliches Resultat berichtet auch Wolff (1). Allerdings würden die Verhältnisse sich ändern können bei einer Stärkeprobe, welche viele korrodierte Körner enthält.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß bei der Bestimmung der Stärke nach Wolff durch das Verreiben des zu untersuchenden Pflanzenmaterials mit Sand ein erheblicher Teil der Stärke in Lösung gehen kann, in einzelnen Fällen von 8 bis 16%. Wird also nach dem Verfahren von Wolff beim blinden Versuch das Material auch mit Sand verrieben, so wird mit dem Interferometer zu wenig Stärke gefunden. Die Möglichkeit wurde erwähnt, daß mit dem Interferometer die Differenzen noch größer gefunden werden könnten, als die wirklich gelöste Stärke beträgt. Wo möglich, soll also bei der Stärkebestimmung mit dem Interferometer das Verreiben mit Sand bei dem blinden Versuch vermieden werden.

Es wurde gezeigt, daß Stärkekörner, welche durch das Verreiben während 10 Minuten mit Sand beschädigt worden sind, durch Diastase bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen werden. [A. 229.]

Literaturverzeichnis.

1. O. Wolff, Ztschr. angew. Chem. 37, 206 [1924].
2. Vgl. auch Ztschr. Spiritusind. 1928, 219.
3. Sprockhoff, ebenda 1928, 180, 188.
4. O. Wolff, ebenda 1928, 251.
5. O. Saare, Die Fabrikation der Kartoffelstärke, S. 22. R. P. Walton, A comprehensive survey of starch chemistry 1928, S. 90—92.
6. R. P. Walton, l. c.
7. Scheffer, Chem. Ztrbl. 1919, 4, 749.
8. Vgl. König, Unters. landwirtsch. u. landw. gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., I, S. 379.
9. N. Schoorl, Chem. Weekbl. 9, 687 [1912] u. 12, 482 [1915].