

Die entsprechende Ferriverbindung wurde nicht erhalten.

Ferrocyanwasserstoffsäures Tetramethylparaphenylendiamin fällt in feinen, weissen Schüppchen aus.

	Berechnet für	Gefunden	
	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_4]_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	I.	II.
Fe	14.73 pCt.	14.88	14.59 pCt.

Krystallwasser wurde nicht gefunden.

Im Allgemeinen sind die ferricyanwasserstoffsäuren Salze leichter löslich als die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze, weshalb sie aus concentrirten Lösungen gefällt werden müssen.

Wie aus den Analysen hervorgeht, sind die Ferrosalze nach der schon von Fischer aufgestellten Formel saure, die Ferrisalze saure und neutrale Salze. Die Wasserbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen, da die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden, in vielen Fällen war eine genaue Wasserbestimmung nicht möglich, da bei niederer Temperatur das Wasser nicht vollständig fortging, bei etwas höheren schon Zersetzung eingetreten war. Es wurde zur Aufstellung der Formel deshalb immer das Mittel einer grösseren Zahl von Analysen in Rechnung gebracht. Die oben angeführten Daten für das Wasser sind direct gefundene Zahlen, die Mittelwerthe wurden als von geringer Bedeutung weggelassen.

462. M. Baswitz: Zur Kenntniss der Diastase.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 31. August.)

Auf Grund der in meiner vorjährigen Mittheilung (diese Berichte XI, 1443) veröffentlichten Versuche hatte ich schliessen zu können geglaubt, dass Kohlensäure die Verzuckerung scheinbar reiner, käuflicher Stärke durch Diastase in jedem Falle begünstige. Zahlreiche neuere Versuche mit verschiedenen, äusserlich gleichen Kartoffelstärkesorten des Handels angestellt, haben jedoch ergeben, dass diese sich ganz verschieden gegen Diastase und Kohlensäure verhalten. Während die einen bei der Einwirkung von Diastase unter Abschluss von Kohlensäure nur Spuren von Zucker ergaben, geht bei anderen die Verzuckerung durch Diastase gleich gut vor sich, ob man Kohlensäure Zutreten lässt oder nicht, wieder andere zeigen eine zwischen diesen Extremen liegendes Verhalten. Es führte mich dies zu der Vermuthung, dass in den bei Kohlensäureabschluss durch Diastase invertirbaren Stärkesorten ein vielleicht von mangelhafter Reinigung herrührender Körper enthalten sei, der die Kohlensäure in ihrer Wirkung vertere. Diese Vermuthung wurde zunächst dadurch bestätigt, dass Rohstoffe der Stärkefabrikation: geriebene, verkleisterte Kartoffeln,

ebenso Roggenmehl durch Diastase ohne Kohlensäure verzuckert werden konnten. In den Kartoffeln und im Roggenmehl war hiernach der fragliche Körper vorhanden und es musste eine durch Malz ohne Kohlensäure nicht zu verzuckernde Stärke durch Hinzufügung von solchen Kartoffeln oder von Roggenmehl die Eigenschaft erlangen, auch ohne Kohlensäure durch Malz verzuckert zu werden.

Die folgenden Versuche bei 45° C., sonst im Allgemeinen ausgeführt, wie in meiner vorigen Mittheilung beschrieben, haben dies bestätigt.

a) 2.5 g Stärke mit 5 ccm Malzauszug bei Kohlensäureabschluss verzuckert ergaben nur Spuren von Zucker;

b) Ebenso bei Kohlensäuregegenwart wurden erhalten 0.912 g Maltose;

c) Ebenso bei Kohlensäureabschluss, aber unter Hinzufügung von 20 ccm eines kalt bereiteten, filtrirten Auszugs von 10 g Roggenmehl à 200 ccm wurden aus der Stärke gebildet: 0.678 g Zucker. Ein Kontrolever such zeigte, dass der Roggenmehlauszug ohne Diastasezusatz nicht die mindeste Fermentwirkung ausübte. Derselbe Versuch mit gleichem Erfolg wurde mit Gerstenmehlauszug gemacht. Im Widerspruch mit der Annahme, dass in diesen Auszügen derselbe hypothetische, die Kohlensäure ersetzende Körper enthalten sei, wie in manchen Stärkesorten, steht scheinbar der Umstand, dass es mir nicht gelang, Stärke durch Auswaschen mit Wasser empfindlich gegen Kohlensäure zu machen. Man kann jedoch annehmen, dass der betreffende Körper beim Trocknen der Stärke in Wasser unlöslich wird, und zwar darum, weil, wie oben erwähnt, kalter Gerstenmehlauszug die Kohlensäure ersetzen kann, nicht aber der Auszug des Gerstenmalzes. Denn wäre dies der Fall, so müsste Malzauszug immer ohne Kohlensäure verzuckern. Hier müssen weitere Untersuchungen Belehrung schaffen.

Bei Versuchen, die mit je einer Sorte Mais-, Reis- und Weizenstärke unternommen wurden, gaben die beiden ersteren ohne Kohlensäure nur Spuren von Zucker, während die Weizenstärke auch ohne Kohlensäure durch Malzauszug verzuckert wurde.

Weitere Versuche wurden gemacht, um die Beeinflussung der Diastasewirkung durch Druck, Temperatur und Concentration zu erforschen. Sie sind sämmtlich im Kohlensäurestrom und bis auf wenige Ausnahmen mit solcher Stärke gemacht, die ohne Kohlensäure nicht verzuckert werden konnte. Die Annahme ist wohl berechtigt, dass die Verzuckerung der Stärke durch Diastase denselben Gesetzen folgt, gleichviel ob der Prozess mit oder ohne Eintritt der Kohlensäure sich vollziehe.

I. Druck.

Gelegentlich früherer Versuche hatte ich beobachtet, dass unter sonst gleichen Umständen weniger Zucker gebildet wurde, wenn die Kohlensäure durch die Flüssigkeiten hindurch ging, als wenn sie nur die Oberfläche derselben passirte. Ich hatte hiernach vermuthet, dass der erhöhte Druck es sei, der im ersteren Falle die Minderausbeute an Zucker verschulde. Diese Annahme ist indessen irrig, denn spezielle Versuche, bei 6 cm Quecksilber Ueberdruck der Kohlensäure angestellt, liessen keinerlei Einwirkung dieses Druckes auf die Verzuckerung erkennen. Die Thatsache der Minderausbeute bei Durchleitung der Kohlensäure habe ich wiederholt bestätigt gefunden, ohne eine Erklärung derselben geben zu können ¹⁾.

II. Temperatur.

Dieselbe Menge Diastase bildet am meisten Zucker und dies in der kürzesten Zeit bei einem Temperaturoptimum, welches zwischen 55 und 45° C. in der Nähe von 50° liegt (Versuch IV und V). Geht man über dies Optimum hinaus, so erreicht die Zuckerbildung desto früher ihr Ende und es wird desto weniger Zucker gebildet, je mehr man sich von diesem Optimum entfernt (Versuch I). Es geht daraus hervor, dass das Ferment in demselben Maasse rascher zerstört wird. Ueber 60° C. wird überhaupt nur noch sehr wenig Zucker gebildet; die Fermentwirkung folgt hier anderen Gesetzen, denen, die O. Sullivan ²⁾ vor Kurzem auseinander gesetzt hat ³⁾. Es spricht dies alles für die Märcker'sche Ansicht, dass wir im Malzauszuge mehrere Fermente neben einander haben, von denen vielleicht das eine, die „Diastase im engeren Sinne“ oberhalb 50° zerstört wird, während die anderen höheren Temperaturen bestehen können.

Unterhalb des Optimums geht die Zuckerbildung langsamer als bei diesem vor sich, erreicht jedoch, wenngleich auch später dasselbe Maximum (Versuch II). Es findet demnach hier keine Zerstörung des Ferments, nur eine Hemmung der Wirkung desselben statt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate einiger, das Gesagte beweisender Versuche. Bei 21° (Versuch III) ist das Maximum nicht erreicht, eine Folge der für die niedrige Temperatur zu kurzen Versuchsdauer.

¹⁾ Dass hoher Druck die Verzuckerung begünstige, wird von Bachet und Savalle behauptet. Sie wenden bis 8 Atm. Druck und eine Temperatur von 60° zur Verzuckerung stärkehaltiger Körper unter Beihilfe von Kohlensäure an.

²⁾ Journ. of the Chem. Society, August 1876, p. 125.

³⁾ Vergl. auch Märcker, Zeitschrift für Spiritusindustrie 1877. Extra-nummer S. 14.

Bez. der Versuchsreihe	Versuchs- dauer Minuten	Tempe- ratur ° C.	Aus 2.5g Stärke gebildete Maltose	100 Th. Stärke- Trockensubstanz gaben Maltose	1 Theil Malz gab Maltose
I	80	62.5	0.253 g	12.5 Th.	10.12 Th.
	-	50	0.584	27.8	23.4
	375	62.5	0.277	13.2	11.8
	-	50	1.267	60.3	50.7
II	120	50	0.866	41.2	34.6
	-	37.5	0.728	34.7	29.1
	300	50	1.063	50.6	42.5
	-	37.5	1.088	51.8	43.5
III	60	37.5	0.335	15.95	13.4
	-	21	0.149	7.1	5.9
	390	37.5	1.123	53.48	44.9
	-	21	0.636	30.3	25.4
IV	60	55	0.413	20.5	16.5
	-	50	0.503	24.4	20.1
	-	45	0.410	19.9	16.4
	300	55	0.782	37.9	31.3
V	-	50	1.056	51.2	24.2
	-	45	1.063	51.6	42.5.

III. Concentration.

Die Versuche über den Einfluss der Concentration mussten sich in ziemlich engen Grenzen bewegen, da zu grosser Ueberschuss an unverzuckerter Stärke in der resultirenden Flüssigkeit die Zuckerbestimmung äusserst erschwert, wo nicht unmöglich macht. Die erhaltenen Resultate können daher allgemeine Folgerungen nicht zulassen. Bei einseitiger Vermehrung der Stärke wuchs die absolute Menge des gebildeten Zuckers und die von einem Theil Malz, d. h. die vom einzelnen Fermentmolekül geleistete Arbeit. Es sank dagegen die Zahl des auf 100 Th. Stärke gebildeten Zuckers. Einseitige Vermehrung der Diastase erhöht gleichfalls die absolute Menge, ferner die des auf 100 Th. Stärke gebildeten Zuckers, scheint dagegen die Zahl der von 1 Th. Malz gebildeten Maltose herabzudrücken. Bemerkenswerth ist, dass die Menge des aus gleich viel Stärke gebildeten Zuckers nicht der Menge der wirkenden Diastase proportional lief, sich aber der Proportionalität näherte, wenn die Wirkungsdauer eine kurze war.

Zum Schluss sei eines Versuches erwähnt, welcher ergab, dass beim Darren des Malzes bei 56° ein Verlust an Diastase nicht eintritt ¹⁾).

Berlin, Laborat. d. Versuchsstat. d. Vereins deutsch. Spiritusfabr.

463. Albert R. Leeds: Ueber die Löslichkeit des Ozons in Wasser.

(Eingegangen am 21. August.)

Die Angaben, die wir über die Löslichkeit des Ozons in Wasser besitzen, sind von höchst widersprechendem Charakter. Schönbein lehrte, dass das Ozon unlöslich in Wasser sei, und sind seine hierüber gemachten Beobachtungen in die chemischen Lehrbücher übergegangen. Williamson ²⁾ stellte (1845) fest, dass elektrolytisches Ozon löslich ist, welches Resultat durch die Untersuchungen von Soret ³⁾ bestätigt wurde. Meissner ⁴⁾ und Houzeau ⁵⁾ fanden, dass durch Berührung mit Phosphor ozonisirte Luft und Sauerstoff dem Wasser die charakteristischen Reactionen des Ozons mittheilten. Marignac ⁶⁾ und Andrews ⁷⁾ hingegen sprechen sich für die Unlöslichkeit des letzteren aus. Andrews betont noch, dass Ozon nicht vom Wasser absorbiert wird, mag es auf welchem Wege es wolle dargestellt sein. Carius ⁸⁾ untersuchte schliesslich mit äusserster Sorgfalt die Frage nochmals und führt an, dass er nicht nur die Thatsache der Absorption des Ozons durch Wasser bewiesen, sondern sogar annäherungsweise den Löslichkeitscoefficienten für verschiedene Temperaturen bestimmt hat. Unglücklicherweise fand Carius, dass das Ozonwasser des Handels Ozon in Lösung enthielt, während C. Rammelsberg ⁹⁾ in jedem von ihm untersuchten Muster dieses Wassers eine reichliche Chlorreaction erhielt. Da die Kaliumjodidprobe, welche Carius und die früheren Beobachter benutzt hatten um zu erfahren, ob sich Ozon gelöst hatte oder nicht, ernste Bedenken erweckt, während das Schwarzwerden des Silbers, das ein entscheidender Beweis gewesen wäre, von Carius nur in wenigen Fällen

¹⁾ In Betreff der näheren Details der Versuche, sowie ihrer praktischen Consequenzen sei auf die demnächst in der Zeitschrift für Spiritusindustrie erscheinende ausführliche Abhandlung verwiesen.

²⁾ Phil. Mag. XXVII, 372; Chem. Soc. Mem. II, 395; Ann. Chem. Pharm. 54, 127.

³⁾ Phil. Mag. XXV, 209.

⁴⁾ Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863.

⁵⁾ Diese Berichte VI, 603.

⁶⁾ Compt. rend. (1845) S. 808.

⁷⁾ Proc. Roy. Soc. VII, 476.

⁸⁾ Diese Berichte VI, 520.

⁹⁾ Ebendasselbst VI, 603.