

(Lambdapunkt bei He, Zähigkeitsgebiet bei S) stellt analog wie beim Dampfdruck, aber besser im allgemeinen als bei ihm, der \log (Frequenz) gegen $1/T$ die Tatsachen durch eine Gerade dar. Die Frequenz $\nu_{\eta\bar{p}}$ wird für flüssiges He_I und He_{II} berechnet und gibt sehr kennzeichnende Kurvenbilder, wo man an anomale Dispersion erinnert wird. Die Darstellung durch die logarithmische Gerade ist sehr genau bei Hg vom Eispunkt bis 580°, soweit die Messungen reichen. Bei Wasser führt sie zu vier durch scheinbare Knicke getrennten, je für sich sehr genauen Geraden, die bei höherem T immer weniger geneigt liegen, als ob ein Steilabfall wie bei He oder S nahe sei; die größte „Knickung“ liegt nahe der Dichteanomalie. Alle diese „Knicke“ weit unter der kritischen Temperatur, wo die Krümmung nach oben dann einsetzen muß. Denn allgemein steigt $\log \nu_{\eta\bar{p}}$ hinreichend nahe bei T_K an, zuletzt sehr steil und in T_K senkrecht, um in die Dampf- η -Frequenz zu münden. Bei CO₂, dessen Dampfdruckkurve bekanntlich abnorm ist, tritt diese „kritische Krümmung“ verfrüht ein.

Die Reibungsfrequenz, deren physikalisch-chemische Bedeutung ich für Gase bereits aufgewiesen habe, liefert, wie diese Mitteilungen zeigen, auch für Flüssigkeiten Befunde, die ihre weitere Benutzung bei der Erforschung der Reibung und des flüssigen Zustandes empfehlen.

241. Max Samec: Über die Hydrolyse von Abbauprodukten der Stärke durch den *Bacillus macerans* und sein Enzym.

(Nach Versuchen von Franz Černigoj.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Lubiana (Italien).]

(Eingegangen am 11. November 1942.)

Die Schardinger-Dextrine haben nach K. Freudenberg¹⁾ eine cyclische Struktur. Für das α -Dextrin wurde der Molekülmfang eines Penta-, für das β -Dextrin der eines Hexasaccharides festgestellt. Die Tatsache, daß aus der Stärke cyclische Spaltprodukte gebildet werden, kann durch zwei Annahmen verstanden werden: Entweder sind im Stärkemolekül einzelne Kettenstücke ringförmig abgeschlossen, oder aber es kommt dem Enzym des *Bacillus macerans* außer einer amyloplastischen auch eine synthetische Wirkung zu. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten könnte man durch das Studium der Hydrolyse von Stärke-Abbauprodukten durch den genannten *Bacillus* versuchen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben wir einerseits den *Bacillus* selbst auf den zu spaltenden Stärke-Derivaten gezogen, andererseits haben wir das nach der Vorschrift von M. Blinc²⁾ hergestellte *Macerans*-Enzym zur Wirkung gebracht. Als Substrat dienten uns Erythro- und Achrooproducte, welche mit Hilfe der α -Malzamyase erhalten wurden, außerdem aber als Vertreter der Erythrosbstanzen die mit β -Amylase erhaltene Erythrogranulose und das durch Säurewirkung hergestellte Amylodextrin A. Meyers. Da die Hauptbestandteile der Stärke konstitutionell verschieden sind, gingen wir für die Bereitung der Abbauprodukte außer vom Stärkekleister auch von den nicht verzweigten Anylosen und vom verzweigten Amylopektin aus. Alle Produkte wurden aus Kartoffelstärke hergestellt.

¹⁾ K. Freudenberg u. R. Jacobi, A. 518, 103 [1935]; K. Freudenberg u. K. Rapp, B. 69, 2041 [1936]; K. Freudenberg, G. Blomquist, L. Ewald u. K. Soff, B. 69, 1258 [1936]; K. Freudenberg, H. Boppel u. M. Meyer-Delius, Naturwiss. 26, 123 [1938].

²⁾ Arch. Mikrobiol. 12, 183 [1941].

Das Ausgangsmaterial wurde durch Zusatz einer Lösung der α -Malz-amylase bis zum Erreichen der gewünschten Jodfarbe abgebaut, in Zwischenzeiten von 24 Std. 3-mal 15 Min. im strömenden Wasserdampf sterilisiert. Bei einer Gruppe von Versuchen wurde das Material unmittelbar weiter verwendet, bei einer anderen Gruppe versuchten wir, u. U. gebildeten Zucker durch Hefewirkung zu entfernen. Ein wesentlicher Unterschied war zwischen diesen beiden Arbeitsweisen nicht zu sehen. Die Begleiterscheinungen der Gärung wurden sorgfältig beobachtet, die Entwicklung des Bacillus in seinen charakteristischen Formen verfolgt; nachdem ein Stillstand eingetreten war, wurde das Gärprodukt mit Äther, Chloroform bzw. Trichloräthylen versetzt, im Eisschrank stehengelassen und die entstehenden Niederschläge mikroskopisch untersucht.

Einzelheiten werden gelegentlich an anderer Stelle mitgeteilt werden. Die einzelnen Substrate haben sich für den Bacillus macerans als sehr verschieden günstig erwiesen. Auf dem Amylodextrin A. Meyers konnten wir bisher eine Gärung nicht erreichen, der Bacillus entwickelte sich nur sehr kümmerlich. In Lösungen von diastatischem Erythrodextrin und von Erythrogranulose wächst der Bacillus sehr gut. Nach wenigen Tagen beobachtet man eine täglich zunehmende Gasentwicklung, welche etwa am 6. Tage ihr Maximum erreicht. Die Gasbildung läßt dann nach und hört zwischen dem 9. und 10. Tag auf. Bleibt ein solches Gemisch nun weiter bei der Gärtemperatur stehen (42°), so setzt etwa am 24. Tag die Gärung wieder ein, dauert wieder 6 Tage, um abermals abzuklingen. Wir haben uns durch sorgfältige mikroskopische Beobachtungen überzeugt, daß es sich hierbei nicht etwa um Nebenerscheinungen handelt, welche durch Infektionen mit anderen Gärungserregern bedingt sind. Auf das bakterienfreie Macerans-Enzym reagieren die erwähnten Erythrokörper anfangs genau so wie auf den lebenden Bacillus: Starke Gasentwicklung und Acetongeruch, nur kommt die nach 9 Tagen abgeklungene Gärung nicht wieder in Gang. Der Bacillus gedeiht auch in Lösungen von Achroo-Produkten. Am lebhaftesten ist die Gärung am Achroodextrin aus nicht fraktionierter Kartoffelstärke, recht gut ist sie am Achroodextrin aus den Amylosen, während das analoge aus dem Amylopektin erhaltene Produkt bisher keine besondere Macerans-Entwicklung ermöglichte.

Die vergorenen Flüssigkeiten liefern ohne Ausnahme in Berührung mit den oben erwähnten organischen Flüssigkeiten Niederschläge. Meist sind es amorphe Gebilde mit mehr oder weniger ausgeprägten massierten Körnchen, welche eine braune Jodfarbe geben. Bei der Hydrolyse der aus den Amylosen erhaltenen Achroodextrine aber treten prächtige sechsseitige Krystalle auf, so wie wir sie bei der Macerans-Hydrolyse nicht gespaltener Stärke zu beobachten gewohnt sind. Ihre Jodfarbe ist blau. Dies gilt nicht nur für die Ansätze mit dem lebenden Bacillus, sondern auch für Hydrolysegemische, welche nur das Enzym enthalten. In diesem Fall beobachtet man im Laufe der Hydrolyse eine außerordentlich starke Koagulation des Substrates. Trotzdem man von einem Achrooprodukt ausgegangen ist, zeigt das Koagulum eine ausgesprochen grünblaue Jodfarbe, so daß man an synthetische Prozesse zu denken geneigt sein könnte.

Es kann heute nicht gesagt werden, ob trotz der notorisch ablaufenden Gärung aus Erythroprodukten keine krystallisierten Dextrine erhalten werden können, oder ob dies nur bei unserer Arbeitsweise vorläufig noch nicht gelungen ist. Beide Fälle wären für die Weiterentwicklung unserer Kenntnis der Stärke

bedeutungsvoll. Die Amylosen, deren diastatische Achroodextrine so schöne kristallisierte Schardinger-Dextrine gaben, bestehen aus nicht verzweigten Glucoseketten. Hier scheinen Behinderungen zu Ringschließungen an primär frei gewordenen Spaltprodukten nicht zu bestehen. Die Erythrogranulose stammt aus der verzweigten Stärkeform, und zwar hat diese bei der Wirkung der β -Amylase die „Seitenketten“ verloren, so daß der durch die vielen anomalen Bindungen gekennzeichnete „Kern“ übrig geblieben ist³⁾. Auch das mit α -Malzamyase erhaltene Erythrodextrin stammt aus der verzweigten Stärkeform, nur haben wir in diesem eine weniger einheitliche Verteilung der α -1-4- und α -1-6-Bindungen anzunehmen. Man könnte denken, daß bei solchen Substraten wohl die Möglichkeit einer Spaltung durch das Macerans-Enzym besteht, daß aber der Ringschluß gehemmt ist.

Da auf Grund der hier mitgeteilten Beobachtungen die Schardinger-Dextrine auch aus niedrigen Abbauprodukten der Amylosen entstehen, in deren Molekül wir sicherlich keine Anomalien anzunehmen haben, müssen wir dem *Bacillus macerans* und seinem Enzym neben der spaltenden Wirkung auch die Wirkung einer Ringschließung zuschreiben. Wir versprechen uns von der im Gang befindlichen Untersuchung, bei welcher einzelne in ihrer Wirkung bekannte Enzyme mit dem Macerans-Enzym kombiniert werden, einen weiteren Fortschritt unserer Kenntnis der Stärkechemie.

242. Bror Holmberg: Über Bromlaugenlignine (Ligninuntersuchungen, XV. Mitteil.*)).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 14. November 1942.)

Um festzustellen, inwieweit eine schwache Oxydation des Lignins dessen Reaktionsvermögen gegen Thioglykolsäure verändern könne, hat der Verfasser Fichtenholz mit Wasserstoffperoxyd, Kaliumpersulfat, Natriumhypochlorit und Natriumhypobromit behandelt und dann sowohl die dabei gewonnenen Ligninprodukte als auch die ungelösten Holzreste mit dieser Säure umgesetzt¹⁾. Die hierbei mit Hypobromit erzielten Ergebnisse ermutigten zur Fortsetzung der Untersuchung, wobei mit verschiedenen Mengen Oxydationsmittel die in der Tafel 1 zusammengestellten, auf je 10 g Fichtenholzmehl bezogenen Ausbeuten an Bromlaugenligninen der angegebenen Zusammensetzung erhalten wurden.

Tafel 1.

Bromlauge aus		Nr.	Bromlaugenlignin		Bauelement†)
g NaOH	g Brom		g	Zusammensetzung	
8	12.8	Bl 1	1.25	$C_9H_{7.42}O_{3.87}Br_{0.30}(OCH_3)_{0.73}$	$C_9H_{8.45}O_{4.60}$
10	16	Bl 2a	1.5	$C_9H_{7.70}O_{4.06}Br_{0.29}(OCH_3)_{0.68}$	$C_9H_{8.67}O_{4.74}$
10	16	Bl 2b	2.0	$C_9H_{7.44}O_{4.09}Br_{0.33}(OCH_3)_{0.70}$	$C_9H_{8.47}O_{4.79}$
12	19.2	Bl 3	1.5	$C_9H_{7.40}O_{4.27}Br_{0.45}(OCH_3)_{0.68}$	$C_9H_{8.53}O_{4.95}$

†) Berechnet durch Austausch des Broms und des Methyls gegen Wasserstoff.

³⁾ Vergl. K. H. Meyer u. P. Bernfeld, *Helv. chim. Acta* **23**, 875 [1940].

*) XIV. Mitteil.: B. Holmberg u. N. Gralén, Die Stöchiometrie des Fichtenlignins, *Ing. Vetensk. Akad., Handl.* **162** [1942].

¹⁾ *Svensk kem. Tidskr.* **53**, 415 [1941]. — Später wurden auch Versuche mit anderen Oxydationsmitteln angestellt.