

Einwirkung von Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas auf eine durch Erhitzen veränderte Diastase.

XI. Mitteilung.

Von

Theodor Panzer.

(Der Redaktion zugegangen am 10. Juli 1913.)

Mit dem Diastasepräparate, welches schon in einer früheren Abhandlung¹⁾ unter dem Namen «Diastase gekocht III» beschrieben worden ist und nach den dort angeführten Analysen enthielt in Prozenten:

Stickstoff	4,95
Asche	5,41
Amidstickstoff	0,44
Formoltitrierbarer Stickstoff	0,22

Acidität in Kubikzentimetern Normallauge für 100g Substanz 18,5
wurden auch Versuche der Art angestellt, wie sie in der V. Mitteilung dieser Serie²⁾ veröffentlicht worden sind.

Das unwirksame Diastasepräparat wurde in derselben Weise, wie es dort für wirksame Diastasepräparate beschrieben worden ist, zuerst mit Chlorwasserstoffgas behandelt und, nachdem der Überschuß des Chlorwasserstoffs durch einen trockenen Luftstrom entfernt worden war, der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt. In der Technik der Versuche und den Berechnungen folgte ich bis ins kleinste Detail den bereits publizierten Versuchen.

Behandlung mit Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas.

Verwendete Menge des Diastasepräparates g	Aufgenommene Chlorwasserstoffmenge g	Aufgenommene Ammoniakmenge g
0,2144	0,0213	0,0140
0,5546	0,0580	0,0372
0,5602	0,0532	0,0372
0,5184	0,0457	0,0357
0,5144	0,0475	0,0330
0,5259	0,0680	0,0377

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 86, S. 322.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 85, S. 97.

In prozentischer Berechnung.

Aufgenommene Chlorwasserstoff- menge %	Aufgenommene Ammoniakmenge %	Der aufgenommenen Chlorwasserstoffmenge äquivalente Ammoniakmenge %	Überschuß an Ammoniak %
9,93	6,53	4,64	1,89
10,46	6,71	4,89	1,82
9,50	6,64	4,44	2,20
8,82	6,89	4,12	2,77
9,23	6,42	4,31	2,11
12,93	7,17	6,04	1,13

Wie bei den Versuchen mit wirksamen Diastasepräparaten entsprechen auch hier die berechneten Überschüsse an Ammoniak ungefähr jenen Mengen von Ammoniak, welche von dem gekochten Diastasepräparat aufgenommen werden, wenn es nur mit Ammoniak¹⁾ behandelt wird. So wie in den Versuchen mit wirksamen Präparaten konnte auch in den vorliegenden Versuchen ein mehr oder minder großer Verlust von Salmiak nicht vermieden werden.

Bestimmung der Acidität.

I. 0,5184 g hatten aufgenommen 0,0457 g Chlorwasserstoff und darnach 0,0357 g Ammoniak und verbrauchten zur Neutralisation — 0,341 ccm, bei der Formoltitrierung 1,711 ccm Normallüssigkeit.

II. 0,5144 g hatten aufgenommen 0,0475 g Chlorwasserstoff und darnach 0,0330 g Ammoniak und verbrauchten zur Neutralisation — 0,273 ccm, bei der Formoltitrierung 1,662 ccm Normallüssigkeit.

In prozentischer Berechnung, wobei als «berechnete Aciditätsabnahme» die dem «Überschuß an Ammoniak» im Sinne der vorhergehenden Tabelle entsprechende Menge an Normallüssigkeit eingesetzt ist.

¹⁾ Siehe Diese Zeitschrift Bd. 86, S. 401.

Chlorwasserstoffgehalt %	Ammoniakgehalt %	Acidität		Aciditätsabnahme	
		des behandelten Präparates ccm	des ursprünglichen Präparates ccm	gefunden ccm	berechnet ccm
8,82	6,89	— 65,8	18,5	84,3	162,6
9,23	6,42	— 53,1	18,5	71,6	123,9

Formoltitrirung.

In prozentischer Berechnung.

Formoltitrierbarer Stickstoff		
bei den mit Chlorwasserstoff und Ammoniak behandelten Präparaten %	bei dem ursprünglichen Präparate %	Zunahme %
4,62	0,22	4,40
4,15	0,22	3,93

Wegen der Verluste an Salmiak, welche nicht vermieden werden konnten, können ebenso wie bei den entsprechenden Versuchen mit wirksamen Präparaten keine genauen Berechnungen darüber angestellt werden, inwieweit Gewichtszunahme, Aciditätsabnahme und Zunahme an formoltitrierbarem Stickstoff einander äquivalent sind. Immerhin können in derselben Weise wie dort, wenigstens näherungsweise Betrachtungen über diese Verhältnisse angestellt werden.

1. Aus der Gegenüberstellung von «gefundenen» und «berechneter» Aciditätsabnahme der vorletzten Tabelle ist zu ersehen, daß die Aciditätsabnahme an sich schon kleiner ist, als dem hierauf zu beziehenden Anteil der Gewichtszunahme entsprechen würde. Diese Differenz würde noch größer werden, wenn keine Salmiakverluste stattgefunden hätten. Die Gewichtszunahme ist daher unbedingt größer, als dem äquivalenten Verhältnis zur Aciditätsabnahme entsprechen würde.

2. Zur Vergleichung von Gewichtszunahme und Zunahme von formoltitrierbarem Stickstoff diene folgende Zusammenstellung.

Ammoniak- gehalt %	Dem Ammoniakgehalte entsprechende Stickstoff- menge %	Beobachtete Zunahme an formoltitrier- barem Stickstoff %
6,89	5,67	4,40
6,42	5,28	3,93

Die Zunahme an formoltitierbarem Stickstoff ist ebenfalls kleiner, als dem darauf zu beziehenden Anteil der Gewichtszunahme entsprechen würde. Auch diese Differenz wäre größer ausgefallen, wenn keine Salmiakverluste stattgefunden hätten. Die Gewichtszunahme ist daher jedenfalls größer, als dem äquivalenten Verhältnis zum formoltitrierbaren Stickstoff entspricht.

3. Soll endlich noch die Zunahme an formoltitrierbarem Stickstoff mit der Aciditätsabnahme verglichen werden, so kann jener Anteil des formoltitrierbaren Stickstoffs, welcher in der Aciditätsabnahme zum Ausdruck kommen sollte, folgendermaßen herausgerechnet werden:

a = Zunahme an formoltitrier- barem Stickstoff %	b = dem Chlor- wasserstoffgehalte äquivalente Stickstoffmenge %	Differenz a—b %	Differenz a—b in ccm Normalsäure ausgedrückt ccm	Gefundene Aciditäts- abnahme ccm
4,40	3,39	1,01	72,1	84,3
3,93	3,55	0,38	27,1	71,6

Da die Differenz a—b wegen der Salmiakverluste kleiner gefunden worden ist, als sie wirklich ist, so spricht auch die vorliegende Berechnung nicht dagegen, daß die Aciditätsabnahme in äquivalentem Verhältnis steht zu dem entsprechenden Anteil der Zunahme an formoltitrierbarem Stickstoff.

Es entsprechen demnach die Resultate der Chlorwasserstoff-Ammoniakversuche denen der Ammoniakversuche, die Resultate der Versuche mit dem durch Kochen unwirksam gemachten Diastasepräparat denen der Versuche mit wirksamen Diastasepräparaten und bilden damit eine weitere Stütze für den schon früher gezogenen Schluß, daß die Einwirkung von Ammoniak keine Atomgruppen betrifft, welche für das Zustandekommen der diastatischen Wirkung notwendig wären.

Bestimmung des Amidstickstoffs.

Konform mit der eben diskutierten Zunahme des formol-
titrierbaren Stickstoffs zeigte auch der Amidstickstoff nach der
Behandlung des gekochten Diastasepräparates mit Chlorwasser-
stoff und Ammoniak eine geringe Zunahme gegenüber dem nicht
behandelten Präparat.

I. 0,5546 g hatten aufgenommen 0,0580 g = 10,46%
Chlorwasserstoff und 0,0372 g = 6,71% Ammoniak und lieferten
nach der Behandlung mit Magnesiumoxyd bei Einwirkung von
salpetriger Säure 5,6 ccm Stickstoff bei 18,2° C. und 748,0 mm,
entsprechend 0,59% N.

II. 0,5602 g hatten aufgenommen 0,0532 g = 9,50%
Chlorwasserstoff und 0,0372 g = 6,64 g Ammoniak und lieferten
5,4 ccm Stickstoff bei 19,9° C. und 749,2 mm, entsprechend
0,54% N gegen 0,22% beim ursprünglichen Präparate.

Prüfung der Fermentwirkung.

I.

0,2144 g Diastase gekocht III hatten aufgenommen 0,0213 g
= 9,93% Chlorwasserstoff und 0,0140 g = 6,53% Ammoniak.

Kontrolle: 0,2 g Diastase gekocht III.

Stärkelösung: 2 g lösliche Stärke: 500 ccm Wasser.

Dauer des Versuches	Kontrolle			Mit Chlorwasserstoff und Ammoniak behandeltes Präparat		
	Jod- lösung	Reduktion in mg Zucker	mg Zucker gebildet	Jod- lösung	Reduktion in mg Zucker	mg Zucker gebildet
Beginn	blau	2,3	0	blau	2,8	0
1/2 Stunde	>	2,0	0	>	2,9	0,1
1 >	>	1,9	0	>	3,0	0,2
1 1/2 Stunden	>	2,3	0	>	3,1	0,3
2 >	>	1,9	0	>	3,5	0,7
Reduziert Fehling		0		schwach, aber deutlich		

II.

0,5259 g Diastase gekocht III hatten aufgenommen 0,0680 g
= 12,93% Chlorwasserstoff und 0,0377 g = 7,17% Ammoniak.

Kontrolle: 0,5 g Diastase gekocht III.

Stärkelösung: 2 g lösliche Stärke: 500 ccm Wasser.

Dauer des Versuches	Kontrolle			Mit Chlorwasserstoff und Ammoniak behandeltes Präparat		
	Jod- lösung	Reduktion in mg Zucker	mg Zucker gebildet	Jod- lösung	Reduktion in mg Zucker	mg Zucker gebildet
Beginn	blau	4.0	0	blau	5.8	0
1/2 Stunde	>	4.2	(0,2)	>	6.1	0.3
1	>	3.5	0	>	5.7	0
1 1/2 Stunden	>	3.5	0	>	6.1	0.3
2	>	3.8	0	>	6.3	0.5
Reduziert Fehling		0		schwach, aber deutlich		

III.

Versuch angestellt mit einem Gemenge aus Diastase gekocht III und Milchzucker zu gleichen Teilen.

1,0852 g dieses Gemenges hatten aufgenommen 0,0601 g = 5,54% Chlorwasserstoff und 0,0553 g = 2,59% Ammoniak, also um 2,51% Ammoniak mehr, als zur Neutralisation des aufgenommenen Chlorwasserstoffs notwendig war.

Kontrolle: 1 g des Gemenges.

Stärkelösung: 2 g lösliche Stärke: 500 Wasser.

Dauer des Versuches	Kontrolle			Mit Chlorwasserstoff und Ammoniak behandeltes Präparat		
	Jod- lösung	Reduktion in mg Zucker	mg Zucker gebildet	Jod- lösung	Reduktion in mg Zucker	mg Zucker gebildet
Beginn	blau	19.7	0	blau	24.8	0
1/2 Stunde	>	19.5	0	>	24.4	0
1	>	18.8	0	>	24.8	0
1 1/2 Stunden	>	18.9	0	>	25.4	0.6
2	>	18.7	0	>	25.4	0.6
Reduziert Fehling		sehr stark			sehr stark	

IV.

Prüfung durch 24 Stunden.

0,5858 g Diastase gekocht III mit Chlorwasserstoffgas und daraufhin mit Ammoniakgas behandelt.

Kontrolle: 0,5 g Diastase gekocht III.

Stärkelösung: 2 g lösliche Stärke: 500 ccm Wasser.

Dauer des Versuches	Kontrolle			Mit Chlorwasserstoff und Ammoniak behandeltes Präparat		
	Jod- lösung	Reduktion in mg Zucker	mg Zucker gebildet	Jod- lösung	Reduktion in mg Zucker	mg Zucker gebildet
Beginn	blau	2,0	0	blau	4,1	0
24 Stunden . . .	»	2,1	(0,1)	0	8,3	4,2
Reduziert Fehling		0			stark	

Nach diesen Versuchen hat das durch Erhitzen unwirksam gemachte Diastasepräparat durch die Behandlung mit Chlorwasserstoff und darauf mit Ammoniak eine zwar schwache, aber deutlich erkennbare Wirksamkeit wieder erlangt. Dieses Resultat steht im Einklang mit dem Resultat jener Versuche, bei welchen das durch Erhitzen unwirksam gemachte Diastasepräparat durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas und nachfolgendes Auspumpen in geringem Grade wirksam wurde.

Den Widerspruch, welcher zwischen der Wirksamkeit des mit Chlorwasserstoff und Ammoniak behandelten Präparates und den Schlüssen zu bestehen scheint, die aus den Ergebnissen der Aciditätsbestimmung und Formoltitrierung gezogen wurden, erkläre ich mir in derselben Weise, wie ich es bei den Versuchen über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf gekochte Diastase getan habe.