

den, welche Menge dem Überschuß an Oxalsäure in Bezug auf die Verbindung $(\text{COOH})(\text{COOK})$ entspricht.

Zu dem nächsten Versuch stellte man ein reines Kaliumbioxalat her. Es wurden 25 g reine, krystallwasserhaltige Oxalsäure in 250 ccm Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 13.709 g Pottasche in 100 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch wurde eingedampft, der Rückstand zu einem Pulver zerrieben und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.6859 g Sbst.: 0.4659 g K_2SO_4 . — 0.4296 g Sbst.: 66.918 ccm $\frac{1}{2}$ - KMnO_4 .
 $(\text{COOH})(\text{COOK})$. Ber. K 30.52, $(\text{COO})_2\text{H}$ 69.48.
 Gef. » 30.5, » 69.329.

5 g dieses reinen $(\text{COO})_2\text{HK}$ extrahierte man mit 150 ccm Äther. Nach dem Verdunsten des Äthers konnte ein wägbarer Rückstand nicht erhalten werden.

Des weiteren löste man 5 g des reinen Kaliumbioxalats in 300 ccm Wasser und schüttelte diese Lösung zehnmal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten beim Verdampfen 0.006 g Rückstand.

Wurde eine verdünntere Lösung, nämlich 5 g Kaliumbioxalat auf 1200 ccm Wasser, mit 400 ccm Äther einmal ausgeschüttelt, so nahm letzterer auch unter den veränderten Verhältnissen nur sehr geringe Mengen eines Stoffes auf; das Gewicht des Abdampfrückstandes betrug 0.005 g.

Diese Versuche haben also ergeben, daß es nicht möglich ist, der Lösung von reinem Kaliumbioxalat durch Ausschütteln mit Äther Oxalsäure in nennenswerter Menge zu entziehen.

169. H. Thoms: Vorrichtung zur Beschleunigung der Dialyse.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1917; vorgetragen in der Sitzung am 18. Juni 1917 vom Verfasser.)

Eine Vorrichtung zur Beschleunigung der Dialyse zu ersinnen, entsprang einem praktischen Bedürfnis. Mir ist ein Verfahren patentiert worden zur Herstellung haltbarer Fruchtextakte, welche die Aromastoffe und Fermente von Fuchtsäften in unzersetzter Form enthalten¹⁾. Bei der Ausführung dieses Verfahrens wird von der Dialyse Gebrauch gemacht. Sie bezweckt, den meist großen Säuregehalt der Fruchtsäfte vor deren Eindampfen im Vakuum zu entfernen. Die Fruchtsäfte geraten nun aber, wenn sie längere Zeit im Dialysator verweilen, bald in Gärung, deshalb wird für eine Beschleunigung der Dialyse Sorge getragen werden müssen.

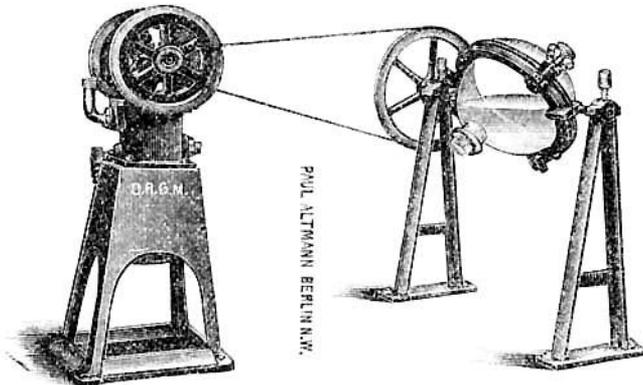
¹⁾ siehe die nachfolgende Arbeit. Thoms.

Läßt man den Fruchtsaft in einem Kühlraum durch ein nach Art der Filterpressen konstruiertes System von mit Pergamentwänden versehenen Kammern fließen, die mit Kammern von reinem Wasser umgrenzt sind, so diffundiert verhältnismäßig schnell ein Teil der freien Säure des Saftes. Dennoch war es erwünscht, die Dauer der Dialyse noch mehr abzukürzen, als es nach vorstehendem Verfahren möglich ist.

Durch eine künstliche Druckerhöhung dieses Ziel zu erreichen, mußte fehlschlagen, weil die die Lösung von dem Wasser trennende Membran einen stärkeren Druck nicht auszuhalten vermag.

Es ist nun bekannt, daß durch Erhöhung der Temperatur die Dialyse beschleunigt werden kann. So hat kürzlich Marks Neidle¹⁾ über einen einfachen Schnelldialysator berichtet, bei welchem durch Erwärmen der zu dialysierenden Flüssigkeit auf 70—90° die erforderliche Dialysier-Dauer zur Entfernung der die Membran passierenden Substanzen auf ca. den neunten Teil der Zeit gekürzt wird.

Fruchtsäfte gestatten aber nicht ein Erhitzen auf höhere Temperatur, wenn man die Fermente den Säften erhalten will. So mußte man schon zu anderen Mitteln greifen. Ich glaube nun ein Verfahren dadurch gefunden zu haben, daß ich mittels einer besonderen Vorrichtung, wie sie der nachstehend abgebildete Apparat veranschaulicht, in getrennten und verschließbaren Kammern ein regelmäßiges Hin- und Herbewegen der zu dialysierenden Flüssigkeit und des Wassers über die Dialysiermembran ermöglichte.



In einfachster Form kann man einen solchen Dialysator herstellen durch Zusammenfügen zweier mit Schliff versehener gleich großer tubulierter und mit Korken verschließbarer Exsiccatoren-Deckel, zwi-

¹⁾ Am. Soc. 38, 1270 [1916] (C. 1917, I, 472.)

schen welche die Membran (Pergamentpapier) gut schließend als Trennungswand gelegt ist. Durch vorsichtiges Anziehen von Klemmschrauben werden die beiden Deckel an einander gepreßt und in einen Führungsring eingesetzt, der in eine rotierende Axe eingebaut ist. An der Welle befindet sich ein Triebrad, das durch einen Heißluftmotor oder sonstige Antriebskräfte in Bewegung gesetzt werden kann.

An Stelle der gewölbten Dialysiergefäße können auch flache Kammern benutzt werden. Gleichviel, welcher Art die Form dieser Dialysiergefäße nun auch sein mag, es kommt bei dem Dialysiervorgang darauf an, daß die beiden Kammern nur zur Hälfte mit den Flüssigkeiten gefüllt sind, damit bei der langsam stattfindenden Umdrehung auch wirklich ein Hinübergleiten der Flüssigkeiten über die Membran geschieht.

Um festzustellen, wie groß die Beschleunigung des Dialysiervorganges bei Benutzung der Gleitapparatur gegenüber der Dialyse beim einfachen Stehenlassen des Dialysators sich gestaltet, wurden verschiedene anorganische und organische Stoffe vergleichend geprüft. Hierbei wurden die Durchmesser der Membranen bei dem in Ruhe befindlichen und bei dem Bewegungsdialysator gleich groß gewählt (15 cm), auch dialysierte man die gleich großen Flüssigkeitsmengen bei derselben Temperatur (ca. 20°).

Man verwendete zum Dialysieren je $\frac{1}{2}$ l einer 2-prozentigen Lösung des betreffenden Stoffes und dialysierte 2 Stdn. lang.

Nach Unterbrechung der Dialyse wurden die Volumveränderungen der Lösung und des vorgelegten Wassers bestimmt, wobei, wie erwartet, das Volumen der Lösung zugenommen, das des vorgelegten Wassers sich in gleichem Umfange vermindert hatte. Von dem vorgelegten Wasser wurden 100 ccm abpipettiert, diese auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gewogen und auf das Gesamtgewicht des in dem vorgelegten Wasser enthaltenen dialysierten Stoffes berechnet.

Beispiele:

1. Kaliumsulfat: Bei der Dialyse ohne Schütteln bei 21° hatte sich das Volumen der Lösung von 500 ccm auf 532.5 ccm erhöht, und das Volumen der Vorlage war von 500 ccm auf 467.5 ccm zurückgegangen.

Aus 100 ccm der Vorlage wurden beim Eindampfen 0.1486 g Kaliumsulfat erhalten, aus 467.5 ccm daher 0.695 g Kaliumsulfat.

Bei der Dialyse unter Schütteln — durchschnittlich 56 Umdrehungen in 1 Minute — bei 21° hatte sich das Volumen der Lösung von 500 ccm auf 525 ccm erhöht, und das Volumen der Vorlage war von 500 ccm auf 475 ccm zurückgegangen.

Aus 100 ccm der Vorlage wurden beim Eindampfen 0.3992 g Kaliumsulfat erhalten, aus 475 ccm daher 1.896 g Kaliumsulfat.

Die Verstärkung der Dialyse unter Schütteln betrug im Verhältnis zu der Dialyse ohne Schütteln:

$$0.695 : (1.896 - 0.695) = 100 : X, X = \text{rd. } 173 \%$$

2. Traubenzucker: Bei der Dialyse ohne Schütteln bei 21° hatte sich das Volumen der Lösung von 500 ccm auf 515 ccm erhöht, und das Volumen der Vorlage war von 500 ccm auf 485 ccm zurückgegangen.

Aus 100 ccm der Vorlage wurden beim Eindampfen 0.0677 g Traubenzucker erhalten, aus 485 ccm daher 0.328 g Traubenzucker.

Bei der Dialyse unter Schütteln — durchschnittlich 56 Umdrehungen in 1 Minute — bei 21° hatte sich das Volumen der Lösung von 500 ccm auf 520 ccm erhöht, und das Volumen der Vorlage war von 500 ccm auf 480 ccm zurückgegangen.

Aus 100 ccm der Vorlage wurden beim Eindampfen 0.2366 g Traubenzucker erhalten, aus 480 ccm daher 1.136 g Traubenzucker.

$$0.328 : (1.136 - 0.328) = 100 : X, X = \text{rd. } 246 \%$$

3. Weinsäure: Hierbei wurde eine Verstärkung durch die Schütteldialyse von rd. 250% beobachtet.

4. Traubenzucker und Tannin: Verstärkung 227.11% an Traubenzucker.

5. Citronensäure: Verstärkung 204.56%.

Von Wichtigkeit erschien die Ermittlung, wie sich das Verhältnis der dialysierbaren Menge eines Stoffes bei verschiedenen Konzentrationen ohne und mit Schütteldialyse einstellte. Zu diesen Versuchen wurde Natriumchlorid verwendet, das durch Erhitzen im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet war. Die nachfolgende Tabelle berichtet über die hierbei erzielten Ergebnisse.

Dialyse von Natriumchlorid in verschiedenen Konzentrationen nach 2-stündiger Dauer.
Membran des Dialysators 15 cm Durchmesser.

	Auf $\frac{1}{2}$ l Wasser wurden gelöst NaCl	Temperatur	Gesamtmenge des durch die Membran diffundierten Salzes		Beschleunigung der Schütteldialyse gegenüber der einfachen Dialyse um
			Bei der einfachen Dialyse	Bei der Dialyse unter Schütteln durchschnittl. 60 Umdrehungen in 1 Min.	
1.	$\frac{1}{16}$ Mol = 3.656 g	21°	0.3543 g	1.1863 g	234.83 %
2.	$\frac{1}{8}$ » = 7.312 »	22°	0.7275 »	2.3657 »	225.18 »
3.	$\frac{1}{4}$ » = 14.625 »	21°	1.7074 »	4.6333 »	171.31 »
4.	$\frac{1}{2}$ » = 29.25 »	21°	3.445 »	9.0341 »	162.23 »
5.	1 » = 58.5 »	21°	7.1886 »	17.3264 »	141.03 »
6.	$1\frac{1}{2}$ » = 87.75 »	19–20°	10.1035 »	23.8383 »	185.94 »
7.	2 » = 117.— »	20°	13.482 »	30.96 »	129.64 »
8.	$2\frac{1}{2}$ » = 146.25 »	22°	16.9956 »	36.4119 »	114.24 »

Daß die in dieser Tabelle mitgeteilten Werte durch geringe Temperaturschwankungen, besonders aber auch durch die Verwendung verschiedener Pergamentpapiere als Membranen Verschiebungen erfahren können, beweist die folgende Tabelle, welche die unter Verwendung eines anderen Pergamentpapiers erzielten Werte wiedergibt. Immerhin aber nähern sich die Werte beider Tabellen.

Dialyse von Natriumchlorid in verschiedenen Konzentrationen nach 2-stündiger Dauer.

Membran des Dialysators 15 cm Durchmesser.

	Auf $\frac{1}{2}$ l Wasser wurden gelöst Na Cl	Temperatur	Gesamtmenge des durch die Membran diffundierten Salzes		Beschleunigung der Schütteldialyse gegenüber der einfachen Dialyse um
			Bei der einfachen Dialyse	Bei der Dialyse unter Schütteln durchschnittl. 60 Umdrehungen in 1 Min.	
1.	$\frac{1}{16}$ Mol = 3.656 g	19°	0.365 g	1.161 g	218.08 %
2.	$\frac{1}{8}$ » = 7.312 »	19°	0.799 »	2.29 »	190.— »
3.	$\frac{1}{4}$ » = 14.625 »	21°	1.6914 »	4.6518 »	175.02 »
4.	$\frac{1}{2}$ » = 29.25 »	19°	3.4233 »	8.77 »	156.2 »
5.	1 » = 58.5 »	20°	6.82 »	16.65 »	144.13 »
6.	$1\frac{1}{2}$ » = 87.75 »	19—21°	10.718 »	23.9587 »	123.54 »
7.	2 » = 117.— »	20°	13.866 »	30.9148 »	122.94 »
8.	$2\frac{1}{2}$ » = 146.25 »	19—21°	16.104 »	35.07 »	117.77 »

Bei der Durchsicht dieser Tabellen ergibt sich, daß unter den bekanntgegebenen Bedingungen sowohl bei der einfachen wie der Schütteldialyse bei zunehmender Konzentration der Lösungen die dialysierte Menge Kochsalz einen Anstieg erfährt, der bei den verdünnteren Lösungen zunächst ziemlich proportional anwächst, von 1 Mol. ab aber relativ zurückbleibt. Bei der Dialyse unter Schütteln findet zwar auch bei zunehmender Konzentration eine Erhöhung der dialysierten Salzmenge statt, aber nicht in dem gleichen Verhältnis wie bei der Dialyse unter ruhigem Stehen. Es erreicht also der Verstärkungsgrad konzentrierterer Lösungen bei der Schütteldialyse nicht den gleichen Verstärkungswert wie bei den verdünnteren Lösungen. Man wird hieraus den Schluß ziehen dürfen, daß — wenn man die Verhältnisse beim Natriumchlorid auch auf andere dialysierbare Substanzen übertragen darf — die Schütteldialyse bei verdünnteren Lösungen einen relativ größeren Verstärkungsgrad erreicht als bei konzentrierten Lösungen.

Für die praktischen Bedürfnisse genügt es, festgestellt zu haben, daß die Gleitdialyse, wie ich das Verfahren nennen möchte, eine Beschleunigung der Dialyse bedingt und daher in Betracht kommt bei allen dialysierbaren Flüssigkeiten, deren Beständigkeit nur eine begrenzte ist.

Vorteilhaft wird dieses Verfahren besonders angewendet werden können u. a. bei der Herstellung der sogenannten Dialysat-Tinkturen aus frischen Pflanzensäften.

Die Dialysierapparate lassen sich in Brutschränke einbauen, deren Temperatur auf bestimmte Grade eingestellt ist, so daß bei höheren Wärmegraden die Gleitdialyse vorgenommen werden kann.

Bei der Ausführung vorstehender Bestimmungen hat mich Frl. Jaecks bestens unterstützt.

Die Dialysierapparate von vorstehend beschriebener und in mannigfach abgeänderter Form wird die Firma Paul Altmann, Berlin NW., Luisenstr., in den Verkehr bringen.

170. H. Thoms: Über die Herstellung haltbarer Fruchtextrakte, welche die Aromastoffe und Fermente von Fruchtsäften in unzersetzter Form enthalten.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 12. Juli 1917; vorgetragen in der Sitzung am 18. Juni 1917 vom Verfasser.)

In den Fruchtsäften der Weintraube, Himbeere, Kirsche, Erdbeere, Johannisbeere, Ananas, des Apfels u. a. sind neben Aromastoffen und Pflanzensäuren auch Fermente enthalten. Die den Verdauungsprozeß anregende und fördernde Wirkung vieler Fruchtsäfte ist außer durch den Gehalt an Pflanzensäuren, wie Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, besonders auch durch die Fermente bedingt, die eine Eiweißverdauung bewirken können.

Fruchtsäfte sind indes nicht haltbar. Schon nach kurzem gehen sie in Gärung über und werden dadurch in ihrer Zusammensetzung verändert. Um den Gärungsprozeß zu verhindern, werden Fruchtsäfte sterilisiert und in sterilen Gefäßen aufbewahrt, oder sie erfahren gärungshemmende Zusätze wie Salicylsäure oder werden mit Zucker eingekocht. Hierbei büßen die Fruchtsäfte aber an wertvollen Bestandteilen ein; einerseits gehen die Aromastoffe teilweise verloren, andererseits werden vor allem durch die Sterilisation oder das Einkochen die leicht zersetzlichen Fermente vernichtet. Auch das Einkochen der