Untersuchungen aus dem agricultur-chemischen Laboratorium
der Universität Göttingen.

(Eingelaufen den 16. Februar 1890.)

XII. Ueber die Abscheidung von krystallisirtem
Rohrzucker aus dem Maiskorn;

von Dr. J. H. Washburn und B. Tollens *).

Die Frage, ob in den Getreide- und Maiskörnern *Zucker* und speciell *Rohrzucker* vorhanden ist oder nicht, ist im Laufe der Zeit verschieden beantwortet worden, und besonders war das Vorkommen des *Rohrzuckers im Mais* bisher zweifelhaft, denn bisher war es nicht gelungen, den Rohrzucker in Substanz aus den Maiskörnern herzustellen, und die Reactionen, auf welche gestützt man die Gegenwart von Rohrzucker annehmen konnte, waren auch als durch andere Stoffe als Rohrzucker bewirkt zu deuten, und hierzu gehören besonders die Reactionen der mit Mais hergestellten Auszüge auf Fehling'sche Lösung, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Bekanntlich nimmt man im allgemeinen an, dafs, falls ein rechtsdrehender Pflanzenauszug nicht direct reducirt, wohl aber nach dem Erwärmen mit *sehr verdünnter* Salzsäure oder mit Essigsäure, der Auszug Rohrzucker enthalten kann, und dasselbe nimmt man an, wenn die ursprünglich vorhandene Reduktionskraft durch Erwärmen mit den obigen Säuren ver-

*) Auszug aus der Inaug.-Diss. von J. H. Washburn (Göttingen 1889) und einer ausführlichen Abhandlung im Journ. f. Landw. **37**, 503 (1889).

**) Verschiedene Citate von Atrater, Portele und Anderen finden sich in der Original-Arbeit. Ferner führt König in seinem vortrefflichen Handbuche (Zusammensetzung d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel, 3. Aufl., Berlin, S. 554 bis 568) bei mehr als 94 von 353 Mais-Analysen „Zucker“ oder „Zucker und Dextrin“ auf.

stärkt wird. Wenn dieser Schlufs in vielen Fällen auch zutreffend ist, so kann eine nach dem Erwärmen mit Säure auftretende Reductionsfähigkeit jedoch auch bei Abwesenheit von Rohrzucker durch die Gegenwart von Dextrin, Raffinose u. s. w., d. h. von einem anderen invertirbaren Kohlehydrate bewirkt worden sein, und sicherer als solche Reactionen ist jedenfalls die Abscheidung des Rohrzuckers in Krystallen und Identificirung der letzteren durch Analyse, Reactionen und Polarisation. Wir haben folglich gesucht, *krystallisirten Rohrzucker* aus Mais zu gewinnen, und dies ist uns in der That mit reifem amerikanischem Süßmais und später auch mit gewöhnlichem badischem Süßmais gelungen.

Um den eventuell im Maiskorn vorhandenen Rohrzucker vor Zersetzung beim Extrahiren zu schützen, und um Fermente oder saure Stoffe, welche auch andere Bestandtheile, besonders die Stärke des Mais, angreifen und lösen konnten, während des Extrahirens unwirksam zu machen, haben wir mit Alkohol extrahirt und Kalk oder Magnesia zugesetzt. Zur Abscheidung des Rohrzuckers haben wir die Strontianfällungsmethode benutzt, welche von E. Schulze *) (z. Th. mit Seliwanoff) neuerdings mit Recht zu analytischer Nachweisung des Rohrzuckers erprobt und empfohlen ist.

Der Mais wird in gemahlenem Zustande mit etwas Kalkmilch oder 0,3 pC. Magnesia vermischt und mehrmals mit 72 procentigem Alkohol ausgekocht. Die decantirten und filtrirten Auszüge werden im Wasserbade abdestillirt, worauf der Rückstand mit etwas Wasser und $\frac{1}{3}$ Volum Aether, welcher das Fett aufnimmt, geschüttelt wird.

Der Aether wird im Scheidetrichter entfernt und die bleibende, filtrirte wässrige Lösung weiter zum Syrup abgedampft. Diesen Syrup kann man entweder noch einmal

*) Landw. Vers.-Stat. **34**, 403.

mit 93 procentigem Alkohol auskochen und das ungelöst Bleibende entfernen, oder aber, wenn auch weniger vorthellhaft, den Syrup gleich mit Strontian fällen.

Man löst den Syrup oder den wieder verdampften alkoholischen Auszug in dem 3 bis 4 fachen Gewicht Wasser, filtrirt von ausgeschiedener Substanz ab, setzt circa 20 pC. Alkohol und darauf soviel krystallisirtes Strontiumhydroxyd zu, dafs etwas des letzteren sich auch beim Erhitzen nicht löst, kocht 5 bis 10 Minuten lang und filtrirt möglichst schnell mit der Saugpumpe die heifse Flüssigkeit von dem Niederschlag ab.

Der mit etwas schwachem Alkohol gewaschene überschüssiges Strontiumhydroxyd enthaltende Strontian-Niederschlag wird mit kaltem Wasser zerrührt und mit Kohlensäure behandelt, bis die Reaction der Flüssigkeit trotz starken Rührens neutral bleibt.

Man filtrirt, dampft das Filtrat etwas ein, setzt wieder circa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ Alkohol zu und wiederholt die heifse Strontianfällung. Falls die aus dem Niederschlage durch Kohlensäure u. s. w. erhaltene Flüssigkeit jetzt noch dunkel ist und sich mit Knochenkohle nicht gut entfärben läfst, wiederholt man die Strontianfällung ein drittes Mal.

Der schliesslich durch Verdunsten erhaltene helle Syrup krystallisirte entweder direct oder er gab mit absolutem Alkohol eine Syrupfällung, welche bald krystallinisch wurde.

Die Krystalle haben wir durch Streichen auf porösen Thon, neues Lösen und Behandeln mit Knochenkohle rein und weifs erhalten. Der so erhaltene Zucker bildete nach dem Umkrystallisiren aus $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Wasser compacte Kryställchen vom Habitus des *Rohrzuckers*, ohne eine Spurnadeligen Charakters.

0,293 g Süßmais-Rohrzucker gaben 0,1717 Wasser und 0,4517 Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	Gefunden
C ₁₂	42,01	42,04
H ₂₂	6,43	6,51
O ₁₁	51,46	—

Die spec. Drehung wurde an verschiedenen Präparaten zu resp. 64,61°, 66,48°, 65,88° gefunden, während (α)_D des Rohrzuckers 66,45 bis 66,50 ist.

Als die Lösung des Zuckers nach den Regeln der Inversion mit Salzsäure in bestimmter Concentration auf 68° erwärmt worden war, beobachteten wir, dafs die ursprüngliche Rechtsdrehung in Linksdrehung übergegangen war, und zwar zeigten sich für 100 Grade ursprünglicher Rechtsdrehung resp. 31,93 und 30,48° Linksdrehung, was ebenfalls mit den Zahlen des Rohrzuckers (32,4 bis 32,66° Links für 100 Grade Rechts) so genau übereinstimmt, dafs kein Zweifel daran bleibt, dafs wir aus amerikanischem Süßmais sowohl als aus badischem Mais Rohrzucker erhalten haben.

650 g in zwei Portionen verarbeiteter *Süßmais* haben uns circa 6 g Rohrzucker gegeben, 2000 g *desselben Mais* gaben 10,5 g Rohrzucker, 1400 g *badischer Mais* gaben 1,1 g Rohrzucker.

An die obige Arbeit haben wir eine gröfsere Untersuchung von *amerikanischem Süßmais in verschiedenen Stadien der Reife* geschlossen. Hierbei haben wir nach den üblichen Methoden neben Fett, Proteïn, Rohfaser, Asche besonders die *Kohlehydrate* bestimmt und die Resultate in den oben citirten Abhandlungen niedergelegt. Hier begnügen wir uns mit folgender Mittheilung.

In den Maisproben haben wir einerseits auf die gewöhnliche Art durch Abzug der Procente Fett, Proteïn, Rohfaser, Asche

*) Die näheren analytischen Details möge man in der Dissertation oder Journ. f. Landw. **37**, 503 nachsehen.

von 100 die Zahl für „stickstofffreie Extractstoffe“, welche wohl auch „Kohlehydrate“ genannt werden, erhalten, und andererseits Stärke, Rohrzucker (mit Dextrin u. s. w.), Glycosen direct bestimmt, und hierbei haben wir gefunden, daß besonders die unreifen Maisproben neben Stärke, Rohrzucker und Glycosen noch andere nicht krystallisirte stickstofffreie Stoffe enthalten müssen, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren und auch mit Salzsäure nicht reducirend werden und sich somit der Bestimmung entziehen.

XIII. Ueber die Mehr- oder Weniger-Drehung (Multi-Rotation oder sog. Birotation und Halbrota-tion) der Zuckerarten;

von Dr. E. *Parcus* und B. *Tollens*.

(Hierzu Tafel I.)

Als höchst eigenthümliche Erscheinung ist stets die sog. *Birotation* einiger Zuckerarten betrachtet, d. h. der Umstand, daß Dextrose, Milchzucker und ähnliche Körper in Auflösung zwar nach längerer Zeit oder nach dem Aufkochen constante Einwirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtes zeigen, daß sie aber, falls man sie *sehr bald nach der kalt vorgenommenen Auflösung* untersucht, eine *andere Drehungskraft* besitzen, welche erst allmählich in jene übergeht. Dextrose z. B., welche nach 24 Stunden die constante spezifische Drehung $(\alpha)D + 53^\circ$ besitzt, zeigt sofort nach der Auflösung $(\alpha)D =$ circa 104° , folglich nahezu den *doppelten Werth des nachher bleibenden*, und letzterer Umstand hat die betreffende Erscheinung mit dem Namen „*Birotation*“ belegen lassen, obgleich bei anderen Zuckerarten das Verhältniß zwischen Anfangs- und Enddrehung ein ganz anderes ist, bei *Milchzucker* z. B. ist es nach Dubrunfaut, Hesse, und Schmöger