

58. Gotthold Kühnemann: Ueber das Vorkommen von krystallisirendem Zucker in den gekeimten Cerealien und den Keimungsprocess.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Schon am Anfang dieses Jahrhunderts haben sich mehrere der bedeutendsten Naturforscher, wie Alex. v. Humboldt¹⁾, Kirchhof²⁾, Théod. de Saussure³⁾ und Andere, mit den Samenbestandtheilen der verschiedenen Getreidearten, sowie mit dem Keimungsprocess derselben beschäftigt; allein noch immer ist unter den Chemikern die Frage unentschieden, ob in den ungekeimten oder in den gekeimten Samen der Getreidearten Zucker und Dextrin enthalten seien oder nicht.

E. Mitscherlich⁴⁾ fand in den Samen der Getreidearten weder Zucker noch Dextrin und behauptete daher, dass diese Bestandtheile sich erst bei dem Keimungsprocess oder durch Operationen, die man bei der Untersuchung vornehme, aus Stärke bilden. Dagegen haben Oudemans, Mulder⁵⁾ und Andere durch Versuche zu beweisen gesucht, dass schon in den ungekeimten Samen der Cerealien Dextrin, aber kein Zucker enthalten sei, durch den Keimungsprocess der Dextringehalt⁶⁾ fast um die Hälfte vermehrt werde und sich ausserdem hierdurch Zucker bilde. Dessenungeachtet behauptet W. Stein⁷⁾, dass in gekeimter Gerste, bzw. im Malz kein Zucker fertig gebildet enthalten sei und meint, dass sich bei Oudemans's der Zucker erst bei den ausgeführten Versuchen gebildet habe.

Was nun den Keimungsprocess der Samen der Cerealien im Allgemeinen betrifft, so wird derselbe unter den drei bekannten nothwendigen Bedingungen, Feuchtigkeit, mittlerer niederer Temperatur und Zutritt von atmosphärischer Luft eingeleitet, und findet dabei ausser der Entwicklung von Kohlensäure auch eine Wärmeentwicklung statt, wodurch verschiedene Verwandelungsprodukte der organischen Verbindungen in den Samen der Cerealien entstehen.

Die bei dem Keimungsprocess stattfindenden chemischen Vorgänge sind jedoch bis jetzt noch wenig erforscht und wird überhaupt eine wissenschaftliche Erklärung dieser Vorgänge nur dann erst ge-

¹⁾ Berzel. Lehrb. d. Chem. III. Bd. I. Abth. S. 182 ff. 1827.

²⁾ Schweiger's Journal für Chem. u. Phys. Bd. 14 S. 389. 1815. Vorgelesen in der Petersb. Akademie am 30. Novbr. 1814.

³⁾ Poggendorff's Annal. der Phys. u. Chem. Bd. 32 S. 194. 1834.

⁴⁾ Lehrb. d. Chem. Bd. I Abth. 1 S. 368. 1844.

⁵⁾ Mulder, Chem. des Bieres S. 26.

⁶⁾ Mulder, Chem. des Bieres S. 151.

⁷⁾ Polytechn. Centralbl. S. 494. 1860.

geben werden können, sobald die organischen Bestandtheile der ungekeimten und gekeimten Samen der Cerealien genauer ermittelt sein werden. Zu diesem Zweck habe ich Versuche angestellt, indem eine genaue Kenntniss der Bestandtheile der Samen der Cerealien und der chemischen Vorgänge bei dem Keimungsprocess derselben auch für industrielle Wissenschaften von grösster Wichtigkeit ist.

Um einen allgemeinen Ueberblick über den gegenwärtigen Stand unserer Frage zu geben, schicken wir folgende tabellarische Uebersicht voraus. (S. Tabelle auf S. 204.)

Untersuchung der gekeimten Samen der Getreidearten auf Zucker und Dextrin.

a. Untersuchung auf Zucker.

Eine Quantität von 5 Kilogr. gekeimter und bei 60° getrockneter Gerste (Malz) wird fein gestossen. Hierauf werden etwa 3 Kilo davon mit 8 Kilogr. 95 procentigen Alkohols übergossen, unter öfterem Umrühren 24—36 Stunden kalt digerirt und dann abgepresst. In der aus dem Abpressen erhaltenen Flüssigkeit wird von den zurückgelassenen 2 Kilo Gerstenmalzpulver 1 Kilogr. wieder kalt eingeweicht, 24 Stunden digerirt und abermals abgepresst, worauf ferner in der abgepressten Flüssigkeit das 5. Kilogr. des obigen Gerstenmalzpulvers eingeweicht, 24 Stunden kalt digerirt und wieder abgepresst wird.

Die zuerst abgepressten 3 Kilogr. des Gerstenmalzpulvers werden noch ein zweites und drittes Mal, jedesmal mit 4 Kilogr. kalten 95 procentigen Alkohols übergossen, digerirt und abgepresst, worauf man mit der erhaltenen Flüssigkeit in derselben Weise verfährt, wie bei dem ersten Auszuge angegeben ist.

Aus sämmtlichen zusammengemischten und filtrirten Malzauszügen werden ungefähr 12 Kilogr. Flüssigkeit erhalten. Dieser Malzauszug wird in dem Verhältniss von 1 Gewichtstheile desselben mit 2 Gewichtstheilen Aether gemischt und die alkoholisch-ätherische Mischung in einzelnen Partien und zwar in dem Verhältniss von 6 Kilo mit 1.6 Kilogr. destill. Wassers gemischt und mehrmals gut geschüttelt; alsdann lässt man das Wasser sich in Ruhe abscheiden. Das vorerwähnte Verhältniss der alkoholischen Lösung zum Aether muss, beiläufig bemerkt, deshalb beibehalten werden, weil bei Zusatz von zu wenig Aether die Wasserausscheidung nicht erfolgt.

Das abgeschiedene Wasser wird demnächst von der darüberstehenden ätherischen Lösung getrennt, mit wenig Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und nachdem Kohlensäure eingeleitet ist, um das überschüssige Barythydrat zu entfernen, im Wasserbade so lange destillirt, bis der dem Wasser noch anhängende Aether und Alkohol abdestillirt ist, wobei sich auch noch eine Spur Fett ausscheidet.

Zusammenstellung

der Ansichten und Behauptungen verschiedener Chemiker
über das Vorhandensein und Nichtvorhandensein von Zucker und Dextrin in den ungekeimten und gekeimten Cerealien.

Namen der Chemiker	Ungekeimte Cerealien bei 1000 ^o getr.				Gekeimte Cerealien bei 1000 ^o getr.				Citare und Anmerkungen
	In Gerste		In Weizen		In Gerste		In Weizen		
	Zuck. pCt.	Dext. pCt.	Zuck. pCt.	Dext. pCt.	Zuck. pCt.	Dext. pCt.	Zuck. pCt.	Dext. pCt.	
Thomson	4	Ann. de chim. et de phys. T. VI p. 216. 1817.
Polson	4,8	Annals of Philosophy T. 10 p. 388.
Horsford	0	0	..	5,3	Erdmann's Journ. f. pr. Chem. Bd. 66 S. 320.
Proust	5	4	15	15	Liebig's Annalen Bd. 58 S. 166.
Pelgöl	0	7,2	Mulder's Chem. d. Bieres S. 30.
Boussingault	7,2	Ann. de chim. et de phys. T. V p. 337. 1817.
Payen } Persoz }	*	*	..	*	Ann. de chim. et de phys. 3ème sér. XXIX, 1. Économie rurale.
Sace	6	Ann. de chim. et de phys. T. LIII p. 73.
Théod. de Saussure	2,44	3,46	5,07	..	Poggend. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 32 S. 194. 1. Ann. *) - ohne Angabe d. Proc.
Mulder } Oudemans }	0	5,5	0	4,5	0,6	5,8	1,6	6,2	Traité de chim. T. VI p. 508. 1857. Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 82 S. 194. als Kleberzuck. u. als Kleberdextr. gefd.
Mitscherlich	0	0	0	0	*	*	*	*	Mulder, Chemie des Bieres S. 151 u. 26, gefd. in Gerste wasserfr. 5,5, in Luftmalz 7,7, in Darmmalz 6,5 Dextrin. 1)
Hermbstaedt	4,7	4,5	Lehrb. d. Chemie Bd. I Abth. I S. 368. 1844.
Einhof	5,2	4,6	*) ohne Angabe der Procente.
W. Stein	0	6,5	0	7,5	Mulder's Chemie des Bieres S. 30. Berz. Lehrb. 3. Aufl. Bd. 7 S. 551 1838.
Lerner	0	6,68	2,03	6,86	Polyt. Contrabl. 1860. S. 494 u. 575-578, gefd. in Gerste 6,5, in Luftmalz 7,5, in Darmmalz 8,2 Dextrin.
Pillitz u. Andere	2,71	1,96	1,60	1,76	Wittstein's Vierteljahrschr. f. Pharm. Bd. XII Heft I S. 21. 1863.
									Fresenius Zeitschr. d. anal. Chem. Heft I S. 61 fg. 1872.

Die Zeichen der Nullen bedeuten die Behauptungen des Nichtvorhandenseins von Zucker und Dextrin.

1) Oudemans hat in Luftmalz wasserfrei 7,7, in Darmmalz 6,5 Dextrin, also 1,2 weniger als in Luftmalz gefunden.

Die wässrige Flüssigkeit wird nun filtrirt und lässt sich dann polarisiren, was vorher nicht der Fall ist; sie polarisirt nach rechts, enthält aber zwei Zuckerarten, eine nämlich, welche die Kupferprobelösung nicht reducirt und eine andere, welche dieselbe reducirt.

Die auf diese Weise gewonnene, die beiden Zuckerarten enthaltende, wässrige Lösung wird alsdann im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der verbliebene Rückstand mit 95 pCt. Alkohol heiss ausgezogen, hierbei gehen die beiden Zuckerarten in Lösung über, in welcher Lösung ebenso wie in dem kleinen verbleibenden Rückstande kein Dextrin enthalten ist. Hierauf wird die alkoholische Lösung so weit concentrirt, bis eine kleine Probe davon bei raschem Erkalten Zucker pulverförmig ausscheidet. Die so weit concentrirte Lösung lässt man hierauf langsam erkalten und behufs Ausscheidung des Zuckers in Ruhe stehen. Letzterer ist noch unrein und muss, um beide Zuckerarten von einander zu trennen und weiss zu erhalten, mehrmals in 95 procentigem Alkohol und zuletzt in absolutem Alkohol kochend gelöst und umkrystallisirt werden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren werden, je nach der Qualität der gekeimten Gerste, etwa 0.6 pCt., bisweilen auch mehr an Ausbeute von dem krystallisirenden Zucker gewonnen.

Auch in gekeimtem Weizen ist krystallisirender Zucker enthalten und kann nach der beschriebenen Methode dargestellt werden.

Was die Eigenschaften des aus gekeimten Cerealien dargestellten, krystallisirenden Zuckers betrifft, so ist derselbe in reinem Zustande weiss, von süßem Geschmack, krystallisirt in regelmässigen Krystallen und reducirt die Kupferprobelösung nicht; auch ist dieser Zucker in seinem optischen Verhalten, sowie sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Rohrzucker identisch.

b. Untersuchung auf Dextrin.

Das wiederholt mit 95 procentigem Alkohol ausgezogene Malzpulver wird bei 100° längere Zeit getrocknet. Von diesem stark ausgetrockneten Gerstenmalzpulver werden etwa 200 Gramme mit 500 Grammen kalten destill. Wassers angerührt, unter öfterem Umrühren etwa 1½ Stunde kalt digerirt und abfiltrirt. Hierauf werden die 200 Gramme Malzpulver noch ein zweites Mal mit 400 Grammen Wassers in derselben Weise behandelt und bekommt man von beiden filtrirten und zusammengemischten Auszügen etwa 400 Gramme Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wird mindestens mit der sechsfachen Menge absoluten Alkohols gefällt.

War das getrocknete Malzpulver durch das vorherige, mehrmalige Ausziehen mit 95 procentigem Alkohol nicht vollständig vom Zucker befreit, so ist der von der Fällung abgegossene und abfiltrirte Alkohol zuckerhaltig.

Der durch die Fällung mit Alkohol gebildete, weissflockige Niederschlag wird nach Absetzen und Abgiessen des Alkohols auf das Filter gebracht, nach Ablauf des Alkohols nochmals in wenig kaltem Wasser, worin er leicht löslich ist, gelöst, und die Lösung noch einmal mit Alkohol gefällt und in gleicher Weise behandelt. Der Niederschlag ist behufs der Untersuchung auf Dextrin in Wasser zu lösen. Diese wässrige Lösung wird durch Tannin und auch mit basisch-essigsauerm Bleioxyd stark gefällt, aber von der Kupferprobe-lösung nicht roth reducirt. Wird die wässrige Lösung mit Barythydrat versetzt, so entsteht eine weissliche Trübung von phosphorsaurem Baryt, Kalk und Magnesia. Wenn man diese Trübung abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure schwach sauer macht und mit basisch-essigsauerm Bleioxyd fällt, so entsteht ein weisser Niederschlag einer organischen Substanz und ist dieser Niederschlag im Ueberschuss von Essigsäure leicht löslich.

Aus den vorerwähnten chemischen Reactionen der wässrigen Lösung geht hervor, dass die organische Substanz, obgleich aus wässriger Lösung mit Alkohol wie Dextrin fällbar, dennoch kein Dextrin ist.

Von mehreren meiner Untersuchungsmethoden, wodurch ich auf verschiedenen Wegen stets zu denselben Resultaten gelangt bin, habe ich die vorstehend beschriebene als die zweckmässigste Methode gefunden und zwar aus Gründen, die ich bei der Untersuchung der ungekeimten Gerste angeben werde.

Ausser dem krystallisirenden Zucker habe ich übrigens noch einige andere organische Körper, unter denen auch eine organische Säure, in den gekeimten und ungekeimten Cerealien gefunden. Auf dieselben werde ich später zurückkommen, bei welcher Gelegenheit ich auch die Ursache des Vorkommens des krystallisirenden Zuckers in den gekeimten Cerealien angeben werde.

59. W. Kühne: Ueber Indol aus Eiweiss.

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die interessante Abhandlung im vorigen Hefte dieser Berichte von M. Nencki¹⁾ über die Bildung von Indol bei der Pankreasverdauung veranlasst mich, einige Erfahrungen über die Beziehungen dieses wichtigen von Baeyer aus dem Indigblau erhaltenen Körpers zu den Eiweissstoffen an dieser Stelle mitzuthemen.

Cl. Bernard²⁾ bemerkte zuerst die schön rothe Färbung, welche der Zersetzung überlassener Pankreassaft mit salpetrige Säure enthal-

¹⁾ Diese Ber. VII, 1593.

²⁾ Supl. aux. Compt. rend. T. 1, 1866.