

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 18.

Über den Einfluss der sog. stickstofffreien Extractstoffe auf das Ergebniss der Stärkebestimmung in Cerealien.

Von

C. J. Lintner und G. Düll.

Das Ergebniss einer Untersuchung über ein in den Cerealien vorkommendes Gummi, welches leicht in wässerige Auszüge übergeht und durch Säure in Fehling'sche Lösung reducirende Producte gespalten wird, gab die Veranlassung, den Einfluss, welchen derartige stickstofffreie Extractstoffe auf die Stärkebestimmung ausüben können, etwas näher zu studiren.

Als Spaltungsproducte des Gummis, welches unstreitig einen Hauptbestandtheil jener stickstofffreien Extractstoffe ausmacht, wurden Galactose und Xylose aufgefunden. Erstere ist schwer gärend und reducirt Fehling'sche Lösung etwas weniger als Dextrose, letztere ist nicht gährungsfähig und reducirt eher etwas stärker als jene Zuckerart.

Um nun einen gewissen Einblick in die erwähnten Verhältnisse zu bekommen, wurde die Stärkebestimmung nach Märcker ausgeführt, wie üblich, die Dextrose dann durch Gährung beseitigt und im Rückstande die noch vorhandenen reducirenden Substanzen mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

Für die weiter unten folgenden Ausführungen ist es nöthig, das Verfahren etwas eingehender zu beschreiben:

Je 3 g der fein gemahlene Substanz wurde mit 75 cc Wasser im Dampftopf 3 Stunden bei 3,5 Atm. erhitzt, durch Glaswolle filtrirt, 15 cc Salzsäure von 1,125 sp. G. zugesetzt, zu 200 cc mit dest. Wasser aufgefüllt und 3 Stunden im kochenden Wasserbade invertirt, neutralisirt, aufgefüllt auf 500 cc und 25 cc zur Zuckerbestimmung nach Allihn verwendet. Die Umrechnung der Dextrose auf Stärke geschah mit dem Factor 0,9.

Die von zwei Bestimmungen übrig gebliebene Flüssigkeit (900 cc) wurde auf dem Wasserbade concentrirt, bei 25° mit Presshefe der Rückstand vergohren, der

Gährrückstand auf 100 cc aufgefüllt, filtrirt und im Filtrat die reducirenden Bestandtheile nach Allihn bestimmt. Die Versuche ergaben Folgendes:

I.	II.
Stärke	Unvergohrene reducirende Bestandtheile auf Stärke berechnet:
Gerste .. 56,86 Proc.	2,7 Proc.
Weizen . 56,27	4,0
Mais 62,50	1,5
Kartoffelmehl.. 65,03	2,0

Demnach erscheinen die Stärkewerthe um die unter II aufgeführten Procentzahlen zu hoch. Bezüglich der letzteren ist jedoch zu bemerken, dass denselben eine gewisse Unsicherheit anhaftet, welche durch die Anwesenheit der Galactose bedingt ist. Die Galactose ist nicht unvergährbar, sondern nur schwer gärend, und in der That konnte bei zwei Versuchen (der eine mit Gerste, der andere mit Weizen ausgeführt) aus dem Gährrückstande von der Invertirung kein Galactosazon, sondern nur Xylosazon erhalten werden, während z. B. aus Bier, welches gleichzeitig in gleicher Weise invertirt und vergohren war, Galactosazon reichlich abgeschieden werden konnte. Die obigen Zahlen dürften daher etwa mit Ausnahme der für Weizen erhaltenen sämmtlich als zu niedrig erscheinen. Gleichwohl würde man durch Subtraction derselben von den Stärkeprocenten zu richtigeren Werthen gelangen, vorausgesetzt, dass sonst kein Einwand gegen ein derartiges Verfahren erhoben werden könnte.

Ein solcher und zwar ein sehr gewichtiger richtet sich aber gegen den theoretischen Factor 0,9, mit welchem die Umrechnung der Dextrose auf Stärke erfolgt.

Schon Sachsse (Chem. Cent. 1878, 732), von welchem das gegenwärtig allgemein übliche Invertirungsverfahren herrührt, gibt an, dass man zur Umrechnung der Dextrose auf Stärke nicht das Verhältniss 100 : 90, sondern 108 : 99 oder den Factor 0,917 anwenden müsse, und Soxhlet (W. Brauer. 1885, 193) kam auf Grund zahlreicher Versuche zu dem Factor 0,94. Die Differenz zwischen dem Sachsse'schen und dem von Soxhlet angegebenen Factor erklärt sich

aus der Verschiedenheit der angewendeten Methoden zur Bestimmung der Dextrose.

Wir haben nun mit reiner Stärke ebenfalls den Umrechnungsfactor zu ermitteln gesucht, wobei folgendermaassen verfahren wurde: je 3 g reine Stärke, deren Wasser und Aschengehalt genau bekannt war, wurden unter Zusatz von 15 cc (bez. 20 cc) Salzsäure¹⁾ von 1,125 sp. G. und 200 cc Wasser im kochenden Wasserbade unter Umschütteln gelöst, dann die Lösung bis zu 3 Stunden im kochenden Wasserbade invertirt. Das Lösen oder wenigstens gleichmässige Vertheilen der Stärke unter Umschütteln ist nöthig, wenn man eine Gelbfärbung der Lösung, welche auf eine störende Zersetzung von Zucker hindeutet, vermeiden will. Nach dem Abkühlen, Neutralisiren und Auffüllen auf 500 cc wurde die Dextrose nach Allihn bestimmt. Es ergaben sich nun folgende Factoren:

Kartoffel-	Reis-	Roggen-	Weizenstärke	
0,938	0,943	—	—	(20 cc HCl)
0,938	0,937	0,945	0,950	(15 cc HCl)
Mittel 0,941.				

Legen wir nun übereinstimmend mit Soxhlet den Factor 0,94 der Berechnung des Stärkegehaltes in obigen Materialien zu Grunde und vergleichen wir folgende Werthe mit einander:

- I. den Stärkegehalt uncorrectirt, berechnet mit 0,94
- II. den Stärkegehalt corrigirt durch die unvergärbaren, reducirenden Bestandtheile und berechnet mit 0,94
- III. den Stärkegehalt uncorrectirt, berechnet mit 0,9
- IV. den Stärkegehalt corrigirt und berechnet mit 0,9,

so ergibt sich:

	I.	II.	III.	IV.
	0,94	0,94	0,9	0,9
	uncorr.	corr.	uncorr.	corr.
Gerste	59,38	56,57	56,86	54,16
Weizen	58,77	54,59	56,27	52,27
Mais	65,27	63,18	62,50	60,50
Kartoffelmehl . .	67,92	66,32	65,03	63,53

Zweifellos kommen die unter II angeführten Werthe der Wahrheit am nächsten, wenn sie derselben aus den angeführten Gründen (Vergärbbarkeit der Galactose) auch nicht völlig entsprechen können, sondern meist um ein Geringes zu hoch ausfallen mögen.

¹⁾ Sachsse nahm 20 cc zur Invertirung. Bei 3stündiger Invertirungsdauer ist es gleichgiltig, ob man 20 oder 15 cc nimmt. Ich ziehe jedoch im Allgemeinen vor, 15 cc anzuwenden. Wir haben auch eine Versuchsreihe über die zweckmässigste Dauer der Invertirung ausgeführt, wobei sich ergab, dass häufig schon ein 2 bis 2½ stündiges Erhitzen genügt, 3 Stunden jedoch niemals schaden. L.

Die grössten Abweichungen zeigen die mit dem Factor 0,94 berechneten uncorrectirten und die mit 0,9 berechneten corrigirten Werthe; erstere im positiven, letztere im negativen Sinne.

Dagegen ergeben die mit 0,9 berechneten uncorrectirten Procentzahlen am meisten Übereinstimmung mit den Werthen unter II. Vielfach dürfte dieselbe in Wirklichkeit grösser sein, als sie in den obigen Zahlen zum Ausdruck kommt.

Mit Anwendung des Factors 0,9 compensiren sich eben die Fehler, welche durch die Anwesenheit der stickstofffreien Extractstoffe neben der Stärke bei der Invertirung entstehen, mehr oder weniger, unter Umständen vollkommen.

Es empfiehlt sich daher, bei Ausführung der Märcker'schen Methode, welche immer noch die beste der uns zur Verfügung stehenden Methoden ist, der Stärkebestimmung in Cerealien zur Umrechnung der Dextrose auf Stärke den Factor 0,9 ohne jegliche Correctur anzuwenden. In allen Fällen natürlich, wo neben der Stärke die sog. stickstofffreien Extractstoffe in grösserer Menge vorhanden sind, wie in Trebern, Kleien, auch bei Bestimmung der Gesamtkohlenhydrate in vergohrenen Branntweinsmaischen, wird man auch mit dem Factor 0,9 zur Berechnung der Stärke bez. des Dextrins keine Näherungswerthe mehr erhalten. Wenn es sich darum handelt, die Stärke bei Abwesenheit stickstofffreier Extractstoffe auf dem Wege der Invertirung zu bestimmen, erhält man mit dem Factor 0,94 die richtigsten Werthe.

Über die chemische Natur des Gerstengummi.

Von

C. J. Lintner und G. Düll.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in der Gerste die Anwesenheit eines halblöslichen Gummikörpers (d. Z. 1890, 519) nachgewiesen, welcher, durch alle Phasen der Bierbereitung hindurchgehend, sich schliesslich auch im Biere vorfindet.

Wir haben nun diese als „Gerstengummi“ bezeichnete Substanz, welche, wie es scheint, einen wesentlichen Bestandtheil der sog. stickstofffreien Extractstoffe der Cerealien ausmacht, in Bezug auf die bei der Invertirung mit verdünnten Säuren ent-