

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 correctirt durch die unvergärbaren, reducirenden Bestandtheile und berechnet mit 0,94
- III. den Stärkegehalt uncorrectirt, berechnet mit 0,9
- IV. den Stärkegehalt correctirt 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 aufgeführten 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 correctirten 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 Ausdrucke 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-

stehenden Producte einer näheren Untersuchung unterworfen.

Es konnte früher (a. a. O.) nur angegeben werden, dass die bei der Invertirung erhaltene Flüssigkeit Fehling'sche Lösung reducirt und die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts dreht. Für die Anwesenheit einer Pentose sprach die Phloroglucinreaction u. a.

Eine nähere Untersuchung ergab nun, dass als Invertirungsproducte: Galactose und Xylose erhalten werden.

Die Gewinnung des Gummi nach dem mitgetheilten Verfahren ist umständlich und mit einem grossen Aufwand von Kupfervitriol und Alkohol verbunden, liess sich aber bis jetzt, da es sich um die Trennung des Gummi von Eiweisskörpern und Kohlenhydraten handelte, nicht bequemer gestalten. Unter diesen Umständen konnten wir keine genügend grosse Menge verarbeiten, um mit Erfolg Krystallisationsversuche durchzuführen. Der süss schmeckende Syrup, welcher bei der Behandlung des Gummi mit Schwefelsäure erhalten wurde, zeigte nach Wochen keine Neigung zum Krystallisiren, so dass wir uns für die Identificirung der entstandenen Zuckerarten auf die Darstellung der Osazone angewiesen sahen.

Es wurde nun Gummi verschiedener Herkunft (aus Gerste, Malz, Weizen) theils durch Kochen mit 2 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler, theils nach dem bei der Stärkebestimmung üblichen Verfahren mit Salzsäure invertirt und aus den Invertirungsproducten die Osazone dargestellt. Der Erfolg war stets der gleiche. Es konnte nur Galactosazon und Xylosazon nachgewiesen werden.

Im Folgenden soll einer der ausgeführten Versuche näher beschrieben werden:

3 g Gummi (aus Malz gewonnen, durch zweimalige Fällung gereinigt) wurde mit 15 cc Salzsäure von 1,125 sp. G. und 200 cc Wasser 3 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt und nach dem Abkühlen mit Hefe versetzt. Es trat keine Gährung ein. Die Flüssigkeit wurde nun filtrirt, mit Thierkohle entfärbt, concentrirt und mit etwa 6 g essigsaurem Phenylhydrazin eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Das entstandene Osazon wurde nach dem Abkühlen auf der Nutsche abgesaugt und mit 40 proc. Alkohol ausgekocht. Dabei ging ein Theil in Lösung, welcher beim Abkühlen in schönen langen, stark verfilzten (charakteristisch für Xylosazon), gelben Nadeln auskrystallisirte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde reines Osazon vom Schmelzpunkt 160° erhalten.

Dieser Schmelzpunkt kommt sowohl dem Osazon der Arabinose, wie dem der Xylose zu. Dass das Osazon einer Pentose vorliege, wurde weiter durch die Stickstoffbestimmung bewiesen:

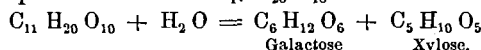
gefunden	berechnet für $C_{17}H_{20}N_4O_3$
17,02 Proc. N	17,07 Proc.

Da ferner das Osazon in Alkohol Linksdrehung zeigte, konnte es nur von Xylose herrühren.

Der in 40 proc. Alkohol unlösliche Antheil zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 193 bis 194°, welcher für Galactosazon angegeben wird. Dafür, dass Galactose und nicht etwa eine leicht vergärbare Glycose in der invertirten Lösung vorhanden ist, spricht ferner das Verhalten derselben gegen Hefe. Eine weitere Stütze für die Anwesenheit der Galactose lieferte die Oxydation des Gummi mit Salpetersäure, wobei Schleimsäure erhalten wurde.

Da nun, wie erwähnt, bei zahlreichen Versuchen niemals etwas anderes als Xylose und Galactose nachgewiesen werden konnte, so ist wohl anzunehmen, dass diese beiden Körper die einzigen Invertirungsproducte des Gummi sind, welches man demnach wohl als Galactoxylan bezeichnen kann.

Unter der Annahme, dass der einfachste Molecülcomplex des Gummi bei der Invertirung unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Galactose und Xylose zerfällt, lässt sich die Zusammensetzung desselben durch die empirische Formel $C_{11}H_{20}O_{10}$ ausdrücken:



Für eine derartige Zusammensetzung spricht in der That das Ergebniss der in der früheren Mittheilung unter I aufgeführten und noch besser übereinstimmend das einer weiteren Elementaranalyse (II), welche mit einem rein weissen, völlig aschefreien und sorgfältig getrockneten Präparat ausgeführt wurde; nämlich:

	gefunden		berechnet für $C_{11}H_{20}O_{10}$
	I.	II.	
C	42,48	42,36	42,31
H	7,38	6,57	6,41

Ein Gummi, welches bei der Invertirung mit Säure Galactose und Arabinose liefert, wurde von Edmund O. v. Lippmann aus einer gummiartigen Ausschwitzung von Zuckerrüben erhalten (Ber. deutsch. G. XXIII 3564). Das Lippmann'sche Gummi stellt somit ein Analogon zu dem vorstehend beschriebenen dar.

München, im Juli 1891. Gährungschemisches Laboratorium a. d. techn. Hochschule.