

#### 114. Gotthold Kühnemann: Untersuchung der ungekeimten Gerste auf Zucker und Dextrin.

(Vorgetragen vom Verfasser unter Präsentation der gewonnenen Körper in der Sitzung vom 22. März 1875.)

Die Auffindung des krystallisirenden Zuckers in der ungekeimten Gerste hat mehr Schwierigkeiten als der Nachweis dieses Zuckers in der gekeimten Gerste, weil in der ungekeimten Gerste noch andere organische Substanzen enthalten sind, insbesondere eine eigenthümliche von mir aufgefundene, welche in reinem Wasser schwer löslich ist, durch die Keimung aber eine Veränderung erleidet; ferner eine zweite Substanz, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt wird; endlich eine in wässriger Lösung nicht flüchtige, organische Säure. Alle diese Substanzen sind der Isolirung des krystallisirenden Zuckers sehr hinderlich. Der erste Körper, welcher in Wasser schwer löslich ist, hat die Eigenschaft, nach links zu polarisiren<sup>1)</sup> und unterscheidet sich schon hierdurch vom Dextrin. Durch diese Polarisation<sup>2)</sup> wird übrigens der in der ungekeimten Gerste enthaltene krystallisirende und nach rechts polarisirende Zucker unter gewissen Umständen völlig verdeckt, was jedoch durch meine Untersuchungsmethode vollständig verhindert wird. Noch bemerke ich, dass der erste nach links polarisirende und in Wasser schwer lösliche Körper in getrocknetem Zustande ein dem Dextrin ganz ähnliches Aeusseres, aber andere optische und chemische Eigenschaften, namentlich auch eine andere chemische Zusammensetzung als das Dextrin hat. Auch der zweite in Wasser leicht lösliche Körper kann mit Dextrin verwechselt werden.

Auf die Darstellung und die specielleren Eigenschaften des Sinistrin und auf noch andere organische Körper der ungekeimten Gerste werde ich weiterhin zurückkommen.

##### a) Untersuchung der ungekeimten Gerste auf Zucker.

Die Untersuchung auf Zucker wird nach demselben Verfahren, wie Heft 4, Seite 203 fg. dieser Berichte betreffs des krystallisirenden Zuckers der gekeimten Gerste von mir schon ausführlich beschrieben worden ist, ausgeführt. Der nach dieser Methode aus ungekeimter, getrockneter Gerste kalt bereitete, alkoholische Auszug, welcher mit Aether und Wasser in den angegebenen Verhältnissen gemischt worden

<sup>1)</sup> Ich nenne diesen, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links ablenkenden Körper Sinistrin von *sinister* im Gegensatz zum Dextrin, welches seinen Namen von seiner Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts abzulenken, erhalten hat.

<sup>2)</sup> Sämmtliche Polarisationsversuche sind mit dem verbesserten Ventzke-Soleil'schen Saccharimeter ausgeführt worden.

ist, scheidet nach kurzer Zeit das Wasser, in welchem durch Schütteln der alkoholisch-ätherischen Mischung der Zucker aufgelöst ist, klar ab. Diese wässrige Lösung zeigt ein anderes Verhalten, als dieselbe wässrige Lösung aus gekeimter Gerste. Die aus ungekeimter Gerste gewonnene, wässrige Lösung polarisirt zwar auch nur nach rechts, reducirt jedoch die Kupferprobelösung nicht, was aber sogleich geschieht, wenn ein Theil dieser wässrigen Lösung, mit wenig verdünnter Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Kupferprobelösung versetzt, wieder erhitzt wird, worauf die bekannte rothe Kupferoxydulreduction entsteht.

Die ungekeimte Gerste enthält demnach nur einen nach rechts polarisirenden, die Kupferprobelösung nicht reducirenden, jedoch krystallisirenden Zucker.

Hierdurch unterscheidet sich die ungekeimte Gerste von der gekeimten, in welcher ein Theil des krystallisirenden Zuckers durch die in längerer Zeit erfolgte Einwirkung des Wassers und der schon in der ungekeimten Gerste vorhandenen organischen Säure, sowie durch die in Folge des Keimungsprocesses erhöhte Temperatur in unkrystallisirbaren Zucker, welcher die Kupferprobelösung reducirt, umgesetzt wird, weshalb die gekeimte Gerste zwei verschiedene Zuckerarten enthält.

Dieselbe Umsetzung des krystallisirenden Zuckers tritt auch ein, wenn man den kalt bereiteten, alkoholischen Auszug der ungekeimten Gerste heiss verdampfen lässt, oder den Alkohol abdestillirt.

Dies sind die Ursachen gewesen, dass man bei allen bisherigen Analysen sowohl der gekeimten als auch der ungekeimten Gerste einen Körper gefunden hat, welcher die Kupferprobelösung reducirt und theils für Dextrin, theils für Traubenzucker gehalten wurde. Auch sind beide Körper bisher als fertig gebildet, Dextrin in den ungekeimten Cerealien und Dextrin mit Zucker zusammenvorkommend in den gekeimten Cerealien angenommen worden.

Um bei der Untersuchung auf chemischem Wege Veränderungen des krystallisirenden Zuckers zu vermeiden, habe ich den kalt bereiteten, alkoholischen Gerstenauszug in den angegebenen Verhältnissen mit Aether gemischt und dann kalt mit Wasser geschüttelt, welches sich schnell klar abscheidet, aber eine Spur organischer Säure enthält, die jedoch kalt in kurzer Zeit auf den krystallisirenden Zucker nicht umsetzend einwirkt.

Ueberdies muss vor dem Erwärmen und Eindampfen der wässrigen Lösung, welche ausser einer sehr geringen Menge anderer organischer Körper nur krystallisirenden Zucker enthält, etwas Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugesetzt werden.

Die zu meinen Versuchen verwendete Gerste (schlesische Gerste) war unter meiner Aufsicht auf meinen landwirthschaftlichen Versuchs-

anlagen erbaut und bei trockener, günstiger Witterung eingeerntet worden und waren sämtliche Körner derselben vollständig ungekeimt. Hierauf kommt es hauptsächlich an, um zu entscheiden, ob überhaupt in der ungekeimten Gerste Zucker enthalten sei, weil in dem Getreidesamen, welcher auf dem Felde während der Aberntung wiederholt nass und trocken geworden, der Keimungsprocess häufig schon eingeleitet ist und dann die Untersuchung der ungekeimten Getreidearten auf Zucker unrichtige Resultate giebt, was auch in dem Falle, wenn man zu diesen Untersuchungen das gewöhnliche, im Handel vorkommende Mehl von dem Getreidesamen verwendet, eintreten kann.

Ferner ist die frisch geerntete, lufttrockene Gerste nicht, wie üblich, unter Mühlsteinen gemahlen, sondern sofort vollständig fein gestossen worden, um jede Erwärmung zu vermeiden, wodurch leicht Veränderungen der in der Gerste enthaltenen organischen Stoffe herbeigeführt werden können. Das so erhaltene Gerstenpulver habe ich gleichmässig gemischt und hiervon zu meinen Versuchen verwendet.

Aus meinen Untersuchungen geht hervor und kann durch Wiederholung derselben jederzeit bewiesen werden, dass nicht nur in der gekeimten Gerste, wie ich schon in der Abhandlung Heft 4 S. 205 dieser Berichte nachgewiesen habe, sondern auch bereits in der ungekeimten Gerste Zucker fertig gebildet enthalten ist, obgleich man bisher behauptet hat, dass der Zucker erst bei der Keimung sich bilde.

Mitscherlich, Horsford, Oudemans, Lermer u. A. konnten keinen Zucker in der ungekeimten Gerste finden. W. Stein behauptet dagegen, dass auch in der gekeimten Gerste überhaupt kein Zucker sei und will, obgleich er die Anwesenheit des Dextrin quantitativ berechnete, dennoch keine Reduction der Kupferprobelösung gefunden haben. Derselbe liess auch ausser Acht, dass Rohrzucker die Kupferprobelösung überhaupt nicht reducirt.

Was den nicht allein in der gekeimten, sondern auch in der ungekeimten Gerste enthaltenen krystallisirenden Zucker anlangt, so findet man zwar in der gekeimten Gerste mehr von diesem Zucker als in der ungekeimten und könnte man daraus wohl leicht folgern, dass sich demnach der krystallisirende Zucker bei der Keimung bilde, was indess nicht der Fall ist, denn jene Vermehrung des Zuckers in der gekeimten Gerste kommt einfach daher, dass mehr als 12 pCt. andere in der ungekeimten Gerste vorhandene organische, nicht zuckerartige Körper durch die Keimung theils in die Keime übergegangen und theils als Kohlensäure ausgeschieden sind, wodurch auch, wie allbekannt, eine innere Structurveränderung der Körner und bedeutende Gewichtsverluste derselben stattfinden. Somit kann sich auch der Zucker in der gekeimten Gerste leichter und schneller lösen als

in der ungekeimten und erklärt sich hieraus zugleich der der gekeimten Gerste eigenthümliche süsse Geschmack, den die ungekeimte dennoch, obgleich in derselben der Zucker schon fertig gebildet ist, nicht besitzt, indem die in dieser Gerste enthaltenen organischen Körper, insbesondere das Sinlstrin, welches in Wasser fast unlöslich ist, der Auflöslichkeit des Zuckers hinderlich sind und zur Verdeckung des süssen Geschmacks beitragen.

#### b) Untersuchung auf Dextrin.

Das mit starkem Alkohol wiederholt ausgezogene Gerstenpulver wird getrocknet und ein Theil hiervon mit drei Theilen kalten, destillirten Wassers angerührt, unter öfterem Umrühren eine Stunde kalt digerirt und dann zum Ablaufen auf einen Filter gebracht. Die Filtration geht etwas langsam vor sich, aber klar. Wenn der Zucker vorher aus der Gerste mit 95 pCt. Alkohol gut ausgezogen ist, so polarisirt die filtrirte, wässerige Lösung nicht nach rechts. Dieselbe Lösung, in der sich ein ziemlicher Theil der anorganischen Salze, welche in der Gerste vorhanden sind, mit aufgelöst befindet, insbesondere phosphorsaures Kali, wird mit einem kleinen Ueberschuss Barythydrat versetzt, wodurch eine starke Fällung hauptsächlich von phosphorsaurem Baryt entsteht. Die hiervon abfiltrirte Lösung wird, wie Heft 4 S. 205 fg. dieser Berichte speciell angegeben ist, mit absolutem Alkohol weiter versetzt und dadurch, wie bei der gekeimten Gerste, eine weisse Fällung verschiedener Substanzen bewirkt, was ich weiterhin näher darthun werde.

Die wässerige Lösung dieser Fällung polarisirt, wenn dem Gerstenpulver der Zucker vollständig entzogen war, nicht nach rechts, reducirt auch die Kupferprobelösung beim Erhitzen mit derselben nicht roth, sondern es entsteht dabei nur eine schmutzig gelbe Trübung, weshalb die mit Alkohol gefällte Substanz kein Dextrin ist, denn bekanntlich versteht man unter Dextrin einen nicht stickstoffhaltigen, organischen, gummiartigen Körper, welcher in concentrirter, wässriger Lösung durch Alkohol stark gefällt wird und die Eigenschaft hat, stark nach rechts zu polarisiren und schon in verdünnter Lösung die Kupferprobelösung beim gelinden Erwärmen damit schön roth zu reduciren.

Nach der Angabe von Oudemans, W. Stein, Lermer u. A. soll nicht allein der wässerige Auszug, sondern schon der mit starkem Alkohol gemachte Auszug der Gerste Dextrin aufgelöst enthalten, welches von denselben Chemikern auch quantitativ (s. tabellarische Uebersicht Heft 4, S. 204 dieser Berichte) nach Procenten bestimmt wurde. Dies muss ich jedoch vollständig in Abrede stellen, denn behandelt man den starken, alkoholischen Gerstenauszug in der Weise, wie Heft 4 Seite 203 dieser Berichte von mir angegeben ist, mit Aether

und Wasser, so müsste das Dextrin, wenn solches darin gelöst wäre, sich dem alkoholisch-ätherischen Gerstenauszuge durch Schütteln desselben wieder entziehen lassen und somit vom Wasser aufgenommen werden. Die auf diese Weise bereitete, wässrige Lösung reducirt jedoch die Kupferprobelösung nicht, folglich enthält dieselbe weder umgesetzten Zucker noch Dextrin. Es ist aber in dem alkoholischen Auszuge der Gerste ausser dem Zucker und der ölartigen Fettsubstanz nebst einer Spur organischer Säure ein wie Dextrin aussehender Körper in sehr geringer Menge mit enthalten, der indess kein Dextrin ist, denn er ist in Wasser unlöslich.

Die Anwendung des Aethers bei der Heft 4 Seite 203 fg. dieser Berichte von mir näher beschriebenen Untersuchungsmethode der Getreidearten auf Zucker und Dextrin ist deshalb nöthig, weil dadurch gleichzeitig die in einer nicht unbedeutenden Menge in der Gerste vorhandene ölartige Fettsubstanz in der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit vollständig gelöst bleibt und sich dem Wasser nicht milchig beimischt, welche Trübung bei der Prüfung störend auf die Kupferprobelösung und auf die Polarisation einwirken würde. Und dieser Umstand ist der Grund gewesen, warum ich gerade diese Untersuchungsart wählte, obgleich ich auch nach einer anderen, einfacheren Methode den krystallisirenden Zucker dargestellt habe.

Durch diese Versuche hat sich nun herausgestellt, dass weder in der normal gekeimten noch in der ungekeimten Gerste Dextrin enthalten ist, wohl aber krystallisirender Zucker und noch verschiedene andere organische Körper, in der ungekeimten Gerste vorzüglich Sinistrin. Es beruhen daher die bisherigen Angaben hierüber in den verschiedenen Lehrbüchern der Chemie, Physiologie und Technologie, sowie in den Encyclopädiën auf Irrthümern, die bei der Wichtigkeit und dem allgemeinen Interesse, welches der Keimungsprocess der Cerealien und deren Bestandtheile namentlich als Nahrungsmittel, sowohl in trockenem als auch in flüssigem Zustande (Bier u. s. w.) haben, einer Berichtigung bedürfen.

Ueber die quantitative Bestimmung des Zuckers, sowie über die anderen in der gekeimten und ungekeimten Gerste noch vorhandenen organischen Körper werde ich später sprechen.

---