

Ueber das Nuclein der Weinkerne. Reifestudien an Weinkernen.

Von

Dr. Carl Amthor.

(Der Redaktion zugegangen am 5. November 1884.)

Aehnlich den Angaben Kossel's¹⁾ wurde das Nuclein der Weinkerne auf folgende Weise dargestellt:

• Frische, reife Weinkerne wurden mit etwas Wasser zu einem feinen Brei zerstoßen, derselbe auf ein Tuch gebracht, nach dem Abtropfen mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf mit einer Lösung von 5 gr. Natronhydrat im Liter Wasser kurze Zeit geschüttelt und sofort in verdünnte Salzsäure filtrirt unter öfterer Erneuerung des Filters. Die während der ersten 10 Minuten erhaltenen Niederschläge wurden weiter verarbeitet. Dieselben wurden mit destillirtem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt waren, gut ausgewaschen, hierauf mehrmals mit Alkohol ausgekocht und ausgewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaction, zuletzt noch mehrmals mit heissem Aether gewaschen. Nach freiwilligem Abdunsten des letzteren zerfällt das Nuclein zu einem grau-weissen Pulver, welches beim Trocknen bei 105° bedeutend nachdunkelt.

Die Bestimmung von Phosphor²⁾ und Schwefel des bei 105° getrockneten Präparates ergab folgende Werthe:

1. 1,1456 = 0,0373 $Mg^2 O^7 P^2$ = 0,87% P
2. 1,1982 = 0,0390 $Mg^2 O^7 P^2$ = 0,90% P, im Mittel 0,89% Phosphor.
1. 2,2965 = 0,0590 $BaSO_4$ = 0,35% S
2. 0,9564 = 0,0256 $BaSO_4$ = 0,36% S.

1) Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. IV, S. 284.

2) Der Phosphor wurde stets nach der Molybdän-Methode bestimmt und als $Mg^2 O^7 P^2$ gewogen.

Das Nuclein der Weinkerne zersetzt sich in alkalischer Lösung rasch. Ein Präparat, welches zu lang filtrirt hatte, enthielt nur noch 0,57% P. Beim Erhitzen entwickelt es den beim Verbrennen stickstoffhaltiger Körper entstehenden Geruch und hinterlässt beim Glühen unter Verlust von Phosphor (ein Präparat enthielt nach der Veraschung 18,6% P weniger, als nach dem Zerstören mit Soda und Salpeter) geringe Mengen einer sauer reagenden Asche. Es wird durch siedendes Wasser unter Abspalten von Phosphorsäure zerlegt.

1,0364 gr. Nuclein wurden mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr 50 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Ungelöste betrug:

$$0,8115 = 78,39\%$$

Das Filtrat, eingedampft und bei 105° getrocknet, gab:

$$0,1722 = 16,61\%$$

Verschwunden sind:

$$5,68\%$$

Es hat sich also entweder Wasser abgespalten oder ein flüchtiger Körper gebildet.

Es wurden jetzt 7,8742 Nuclein auf dieselbe Weise im zugeschmolzenen Rohre erhitzt:

$$\text{Rückstand} = 5,9751 = 75,88\%$$

Abgespalten waren somit 24,12%.

1,9021 des durch Erhitzen mit Wasser erhaltenen, bei 105° getrockneten Rückstandes gaben:

$$0,0073 \text{ Mg}^2 \text{ O}^7 \text{ P}^2 = 0,095\% \text{ P}$$

auf ursprüngliches Nuclein berechnet.

Es sind also 89,4% des Gesamtphosphors abgespalten worden.

Das Filtrat vom Erhitzen mit Wasser ist fast wasserklar, reagirt stark sauer und zeigt bei Sommertemperatur rasch intensive Fäulnisserscheinungen. Es gibt mit Ammoniak eine prachtvoll rothe bis roth-violette Färbung, welche für das Nuclein der Weinkerne charakteristisch zu sein scheint, wenigstens entstand sie bei Hefe-Nuclein nicht. Wurde der ungelöste Rückstand vom Erhitzen mit Wasser nochmals mit Wasser erhitzt, so wurden wieder geringe Mengen Phosphor abgespalten, das Filtrat reagirte wieder schwach sauer und gab mit Ammoniak wieder eine schwache violett-röthliche Färbung.

Barytwasser erzeugt roth-violetten Niederschlag, dessen Filtrat sich nicht mehr mit Ammoniak färbt. Salpetersaures Silber erzeugt weisslichen, in Ammoniak und Salpetersäure löslichen Niederschlag. Bleiessig verursacht schmutzig-weissen Niederschlag, der sich theilweise in Essigsäure löst und daraus durch Ammoniak wieder gefällt wird.

Der beim Erhitzen mit Wasser erhaltene ungelöste Rückstand ist sehr wenig löslich in heisser concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder gefällt. Er löst sich leicht mit rother Farbe in heisser Natronlauge, ist daraus mit Salzsäure in roth braunen Flocken fällbar. Er ist ferner löslich in warmer concentrirter Schwefelsäure, welche Lösung durch Wasser fast vollständig wieder in rothen Flocken gefällt wird.

In concentrirter warmer Salpetersäure löst er sich gleichfalls und wird daraus durch Wasser und Alkohol, durch letzteren nicht so vollkommen, wieder gefällt.

Reifestudien.

Es wurde jetzt eine quantitative Bestimmung des auf verschiedene Weise gebundenen Phosphors in den Weinkernen versucht, um das Verhältniss des Nucleinphosphors zu anderen phosphorhaltigen Verbindungen in den verschiedenen Reifestadien zu ermitteln.

Zu dem Behufe wurden ausgelesene, gut gereinigte Weinkerne zu einem ziemlich feinen Pulver zerstossen, die verschiedenen zur Analyse dienenden Portionen von ungefähr 10 gr. im Trockenschrank 24 Stunden bei 105° getrocknet und gut verschlossen über Schwefelsäure aufbewahrt.

Die zur Analyse dienende Quantität wurde in einem Extraktioncylinder 6 Stunden mit 30 cbcm. abs. Alkohol am Rückflusskühler extrahirt, mit der Vorsicht, dass auf den Kühler zur Vermeidung von Wasseranziehung ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt wurde. Nach beendigter Extraktion wurde sogleich ein Kölbchen mit 30 cbcm. wasserfreiem Aether angesetzt und mit letzterem ebenfalls genau 6 Stunden extrahirt. Die vereinigten Alkohol-Aetherauszüge, welche

hauptsächlich den dem Lecithin¹⁾ angehörigen Phosphor enthalten dürften, wurden zur Trockene verdampft und die Phosphorsäure nach dem Zerstören mit Soda und Salpeter bestimmt.

Der im Extraktionscylinder verbleibende Rückstand wurde nach dem Abdunsten des Aethers mit einer Mischung von 10 cbcm. Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht und 90 cbcm. destillirtem Wasser genau 24 Stunden bei 60—70° C. digerirt, dann noch warm filtrirt (am besten durch einen in die Trichterröhre gesteckten Baumwollenbausch, der das Filtrat klar ablaufen lässt), mit warmem destillirtem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt waren und schliesslich bis zur Entfernung der sauren Reaction mit Alkohol und 2mal mit Aether gewaschen. Die Filtrate wurden in einer Schale zur Trockene gebracht, mehrmals mit Salpetersäure eingedampft, hierauf zur Bestimmung des Phosphors mit Soda und Salpeter zerstört. Auf diese Weise erhält man den als phosphorsaures Salz vorhandenen Phosphor.

Der Filtrerrückstand, welcher das Nuclein enthält, wurde getrocknet und zur Bestimmung des Phosphors mit Soda und Salpeter zerstört.

Zur Ermittlung, ob der als Nucleinphosphor aufgeführte P nicht theilweise von phosphorsauren Salzen hergerührt hat, welche durch Salzsäure nicht vollständig ausgezogen worden waren, wurden 10 gr. Weinkerne wie oben mit Aether, Alkohol und verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Rückstand verascht. Es resultirte eine sehr geringe Menge einer sauer reagirenden Asche, in welcher Basen nicht nachweisbar waren. Somit sind alle phosphorsauren Salze durch die verdünnte Säure vollständig ausgezogen worden und der zuletzt bestimmte P gehört allein dem Nuclein an.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, ist es unbedingt nothig, dass man immer annähernd gleiche Quantitäten

¹⁾ Das Lecithin ist allgemein verbreitet gefunden worden, ausser in thierischen Zellflüssigkeiten auch in Pflanzensamen, Sporen, Knospen, jungen Trieben, Pilzen, Hefezellen etc. vergl. Hoppe-Seyler: Physiologische Chemie, I. Theil, S. 79.

Kerne verwendet, mit gleich grossen Mengen die Flüssigkeiten während einer gleichen Zeitdauer auszieht, gleiche Mengen von Reagentien und Waschflüssigkeiten verwendet, überhaupt stets unter gleichen Bedingungen arbeitet.

1882er Kerne. 10 gr.

a) Mit Alkohol und Aether ausgezogen:

I.	II.
0,0058 Mg ² O ⁷ P ²	0,0061 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,016% P	= 0,017% P.

b) Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen:

0,0846 Mg ² O ⁷ P ²	0,0834 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,236% P	= 0,233% P.

c) Rest mit Soda und Salpeter zerstört:

0,0122 Mg ² O ⁷ P ²	0,0099 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,034% P	= 0,028% P.

1843er Kerne. 10 gr.

a) Mit Alkohol und Aether ausgezogen:

I.	II.
0,0114 Mg ² O ⁷ P ²	0,0099 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,031% P	= 0,027% P.

b) Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen:

I.	II.	III.
0,0885 Mg ² O ⁷ P ²	0,0929 Mg ² O ⁷ P ²	0,0875 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,248% P	= 0,259% P	= 0,244% P.

c) Rest mit Soda und Salpeter zerstört:

0,0110 Mg ² O ⁷ P ²	0,0097 Mg ² O ⁷ P ²	0,0109 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,03% P	= 0,027% P	= 0,03% P.

a) Mit Alkohol und Aether ausgezogen:

I.	II.	III.
0,0086 Mg ² O ⁷ P ²	0,0084 Mg ² O ⁷ P ²	0,0096 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,024% P	= 0,023% P	= 0,026% P.

b) Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen:

0,0881 Mg ² O ⁷ P ²	0,0911 Mg ² O ⁷ P ²	0,0926 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,242% P	= 0,254% P	= 0,258% P.

c) Rest mit Soda und Salpeter zerstört:

0,0078 Mg ² O ⁷ P ²	0,0079 Mg ² O ⁷ P ²	0,0072 Mg ² O ⁷ P ²
= 0,021% P	= 0,022% P	= 0,02% P.

a) Mit Alkohol und Aether ausgezogen:

$$\begin{aligned} & \text{I.} \\ & 0,0088 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 \\ & = 0,024^0 \text{ P} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{II.} \\ & 0,0083 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 \\ & = 0,023^0 \text{ P.} \end{aligned}$$

b) Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen:

$$\begin{aligned} & \text{I.} \\ & 0,0903 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 \\ & = 0,252^0 \text{ P.} \end{aligned}$$

c) Rest mit Soda und Salpeter zerstört:

$$\begin{aligned} & \text{I.} \\ & 0,0074 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 \\ & = 0,020^0 \text{ P} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{II.} \\ & 0,0082 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 \\ & = 0,022 \text{ P.} \end{aligned}$$

Nachdem die Beleg-Analysen befriedigend ausfielen, wurden aus 1883er Traubenbeeren (Riesling) einer Rebsorte von drei verschiedenen Reifestadien die Kerne herauspräpariert, etwas gewaschen, schnell mit Fließpapier getrocknet und wie oben zur Analyse vorbereitet.

6. September: Beeren hart, unreif

1000 Kerne = 14,5960 gr.

Mittel aus drei Bestimmungen.

a) Mit Alkohol und Aether ausgezogen:

$$0,0142 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 = 0,0039 \text{ P.}$$

b) Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen:

$$0,1308 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 = 0,0365 \text{ P.}$$

c) Rest mit Soda und Salpeter zerstört:

$$0,0154 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 = 0,0043 \text{ P.}$$

30. September: Beeren weich werdend.

1000 Kerne = 17,3229 gr.

Mittel aus vier Bestimmungen.

a) Mit Alkohol und Aether ausgezogen:

$$0,0153 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 = 0,0042 \text{ P.}$$

b) Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen:

$$0,1511 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 = 0,0422 \text{ P.}$$

c) Rest mit Soda und Salpeter zerstört:

$$0,0135 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 = 0,0037 \text{ P.}$$

30. Oktober: Beeren reif.

1000 Kerne = 18,2615 gr.

Mittel aus vier Bestimmungen.

a) Mit Alkohol und Aether ausgezogen:

$$0,0174 \text{ Mg}^2 \text{O}^7 \text{P}^2 = 0,0048 \text{ P.}$$

b) Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen:

$$0,1616 \text{ Mg}^2 \text{ O}^7 \text{ P}^2 = 0,0451 \text{ P.}$$

c) Rest mit Soda und Salpeter zerstört:

$$0,0139 \text{ Mg}^2 \text{ O}^7 \text{ P}^2 = 0,0038 \text{ P.}$$

Es hat demnach der Phosphor, welcher sich in den Alkohol- und Aether-Auszügen befindet, der also hauptsächlich vom Lecithin herrühren dürfte, sich vom 6. September bis 30. Oktober von 0,0039 auf 0,0048, also um 23% vermehrt, derjenige der mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Salze von 0,0365 auf 0,0451, also um ebenfalls 23%. Der dem Nuclein entsprechende Phosphor hat vom 6.—30. September eine geringe Abnahme von 0,0043 auf 0,0037 erfahren und ist dann bis 30. Oktober constant geblieben.

Der Gesamtphosphorgehalt der Kerne ist vom 6. September bis 30. Oktober von 0,0447 auf 0,0537, also um 20% gestiegen.

Die Trockensubstanz der Kerne ist im gleichen Zeitraume um 25% gestiegen.

Das Verhältniss des Phosphors der mit Aether-Alkohol ausgezogenen Substanzen zu dem der mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Salze und dem Nuclein-Phosphor in den drei Reifestadien stellt sich wie folgt:

6. September.

1 : 9,4 : 1,1

30. September.

1 : 10 : 0,9

30. Oktober.

1 : 9,4 : 0,8.

Strassburg, den 5. November 1884.