

Ueber die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzensamen.

Von

E. Schulze.

(Der Redaction zugegangen am 7. September 1894.)

Im vorletzten Heft dieser Zeitschrift¹⁾ wendet sich B. v. Bittó gegen die von E. Steiger und mir²⁾ zur Lecithinbestimmung in pflanzlichen Objecten vorgeschlagene Methode. Er verwirft zwar nicht das Princip derselben; aber er erklärt, dass die von uns angewendete Extractionsmethode (Extraction mit Aether und darauf folgendes zweimaliges Auskochen mit Aethylalkohol) nicht genüge, um alles Lecithin in Lösung zu bringen. Um das letztere Ziel zu erreichen, müsse man die Pflanzensamen 30 Mal mit Aethylalkohol oder 20 Mal mit Methylalkohol auskochen. B. v. Bittó hat in dieser Weise bei fünf auch von uns untersuchten Samenarten um 0,10 bis 0,56% höhere, bei zwei Samenarten etwas niedrigere Resultate erhalten, als wir — Differenzen, welche aber auch durch Schwankungen im Lecithingehalt der gleichen Samenarten bedingt sein können. Er fand ferner in Lupinensamen nach unserer Extractionsmethode 1,692%, nach seiner Methode im Mittel 1,988% Lecithin. Die grösste Differenz aber zeigte sich bei den Samen von *Capsicum annuum*, in welchem bei Anwendung unserer Extractionsmethode nur 0,435%, bei dreissig-

¹⁾ Bd. 19, S. 488.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 13, S. 365.

maligem Auskochen mit Aethylalkohol dagegen 1,545% Lecithin von ihm gefunden wurde.

Auf diese Kritik unserer Arbeit habe ich zu erwidern, dass die von E. Steiger und mir zur Extraction des Lecithins vorgeschlagene Methode genügt, wenn man dafür sorgt, dass die zu untersuchenden Pflanzensamen nicht nur auf's Feinste zerrieben sind, sondern auch den hohen Grad der Zertheilung während der Extraction beibehalten. Den Beweis dafür liefern Versuche, welche von E. Winterstein, S. Frankfurt und mir sowohl mit Cerealien- und Leguminosensamen, als auch mit den Samen von *Capsicum annuum* in folgender Weise ausgeführt wurden: Die mit Hülfe einer Dreefs'schen Reibe so fein wie möglich zerriebenen Cerealien- und Leguminosensamen wurden zunächst so behandelt, wie es nach den von den Agriculturchemikern getroffenen Vereinbarungen behufs der Fettbestimmung geschieht, d. h. es wurden abgewogene Mengen (je 15 gr.) des lufttrockenen Samenpulvers durch Austrocknen von der hygroscopischen Feuchtigkeit befreit, hierauf in Papierhülsen¹⁾ gebracht und im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit wasserfreiem, über Natrium rectificirtem Aether extrahirt. Dann schütteten wir die zuvor durch Austrocknen über concentrirter Schwefelsäure von den Aetherresten befreite Substanz in einen erwärmten Porzellanmörser, zerrieben sie noch einmal²⁾, brachten sie hierauf in einen Erlenmeyerschen Kolben und kochten sie zweimal eine Stunde lang mit je 100—120 cbcm. absolutem Alkohol; nach Beendigung des Kochens und nach dem Abfiltriren der Extracte wurde die Substanz noch kurze Zeit auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen. Die alkoholischen Auszüge wurden ebenso wie die Aetherextracte in Platinschalen eingedunstet, die Verdampfungsrückstände mit einem Gemisch von Soda und Salpeter geglüht. Die Bestimmung der Phosphorsäure in den Schmelzern wurde durch die hiesige agricultur-chemische Versuchsstation aus-

¹⁾ Wir bedienten uns der von Schleicher und Schüll in den Handel gebrachten Papierhülsen.

²⁾ Bei einem Object, nämlich beim Weizen, ist dieses nachträgliche Zerreiben unterblieben.

geführt¹⁾), wofür ich dem Vorstande der letzteren, Hrn. Dr. Grete, zu Dank verpflichtet bin. Die bei Extraction der Samen mit Aether und Alkohol verbliebenen Rückstände kochten wir nun noch 10 oder 20 Mal ca. 15 Minuten lang mit je 100 ebem. Alkohol aus. Aus den dabei erhaltenen Extracten destillirten wir den Alkohol grösstentheils ab; die rückständigen Flüssigkeiten²⁾ wurden filtrirt, dann in Platinschalen eingedunstet, die Verdampfungsrückstände mit Soda und Salpeter geglüht und hierauf nach der Molybdänsäure-Methode auf Phosphorsäure untersucht.

Die Samen von *Capsicum annum*³⁾ konnten wir nicht genau in der gleichen Weise untersuchen; dieselben erwiesen sich nämlich als so fettreich, dass sie sich auf der Dreefs'schen Reibe nicht fein zerreiben liessen. Sie wurden zunächst grob zerkleinert und sodann mit Aether behandelt. In dem ätherischen Extract, dessen Volumen 1 Liter betrug, bestimmten wir durch Eindunsten eines abgemessenen Theils den Gehalt an Trockensubstanz und in letzterer den Lecithingehalt; den vom grössten Theil des Fettes befreiten Rückstand trockneten wir über concentrirter Schwefelsäure; dann wurde er gewogen und auf der Dreefs'schen Reibe auf's Feinste zerrieben. Abgewogene Mengen des Pulvers (je 15 gr.) wurden hierauf ebenso behandelt, wie es für die anderen Samen eben angegeben worden ist⁴⁾.

¹⁾ Nur beim Weizen haben wir die Phosphorsäure-Bestimmung selbst ausgeführt.

²⁾ Selbstverständlich wurde der Destillirkolben mit Alkohol nachgespült. Am Boden desselben hatte sich etwas feste Substanz abgeschieden, welche sich schwierig in Alkohol und nicht in Aether löste. Sie bestand wahrscheinlich in der Hauptsache aus Kohlenhydraten. Lecithin kann sie nicht eingeschlossen haben. Die in einigen Fällen vorgenommene Prüfung auf Phosphorsäure gab negative Resultate.

³⁾ Dass dieser Samen ächte Paprika (*Capsicum annum*) war, wurde durch eine von Herrn Dr. R. Pfister, botanischem Assistenten der hiesigen agricultur-chemischen Versuchsstation, auf meine Bitte ausgeführten Untersuchung bestätigt. Die Samen befanden sich, als wir sie vom Händler erhielten, noch in den Hülsen.

⁴⁾ In der gleichen Weise verfahren wir bei der Lecithinbestimmung in allen von uns früher untersuchten fettreichen Samen (Lein, Kürbis, Hanf etc.).

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

| Bezeichnung des Samens. | Lecithin in 100 Th. Trockensubstanz berechnet aus dem Phosphorgehalt ¹⁾ der durch Aether und zweimaliges Auskochen mit Alkohol erhaltenen Extracte. | Die bei der nachträglichen Extraction mit Alkohol erhaltenen Lösungen lieferten gr. Mg. P ₂ O ₅ | |
|---|--|---|---|
| | | a) 10 Mal mit Alkohol extrahirt (ca. 1 Liter Extract). | b) noch 10 Mal mit Alkohol extrahirt (ca. 1 Liter Extract). |
| Gelbe Lupine (<i>Lupinus luteus</i>) entschält | 1,64 % | 0,0007 gr. | unbestimmbare Menge. |
| Wicke (<i>Vicia sativa</i>) | 1,09 » | 0 | — |
| Weizen (<i>Triticum vulgare</i>) | 1,08 » | 0 | — |
| Gerste (<i>Hordeum distichum</i>) | 0,43 » | 0,0004 » | 0 |
| Buchweizen (<i>Polygonum fagopyrum</i>) | 0,47 » | 0,0004 » | — |
| Paprika (<i>Capsicum annuum</i>) | 0,53 » | 0 | — |
| | 0,46 » | 0,0006 » | unbestimmbare Menge. |
| | 0,47 » | 0,0004 » | — |

Die bei der nachträglichen Extraction mit Alkohol erhaltenen Flüssigkeiten lieferten also nur höchst geringe Phosphorsäuremengen. Die grösste Magnesiumpyrophosphat-Menge, welche nach 20 maliger Wiederholung der Extraction erhalten

¹⁾ B. v. Bittó sagt, dass es richtiger sei, vom «Phosphorsäure-Gehalt» der Extracte zu sprechen (vgl. S. 489 und 492 seiner Abhandlung). In diesem Punkte bin ich ganz anderer Ansicht. Wenn man einen Aether- oder Alkohol-Extract mit Soda und Salpeter glüht und in der Schmelze die Phosphorsäure bestimmt, so erfährt man nicht den «Phosphorsäuregehalt», sondern den «Phosphorgehalt» des Extracts; denn mit Hilfe der angewendeten Bestimmungsmethode lässt sich gar nicht entscheiden, wie viel Phosphor in Form von Phosphorsäure, bezw. Glycerinphosphorsäure, im Extract sich vorgefunden hat. Es ist also das Correcteste, aus dem Resultat den «Phosphorgehalt» des Extracts zu berechnen. Es wäre sehr erwünscht, eine Methode zu besitzen, vermittelst deren man im Extract die Glycerinphosphorsäure bestimmen könnte; die für den Lecithingehalt der Extracte berechneten Zahlen wären dann zuverlässiger als jetzt, wo man niemals genau weiss, ob nicht neben Lecithin eine andere phosphorhaltige Substanz sich vorgefunden hat (vgl. unsere Abhandlung in den Landw. Versuchsstationen, Bd. 43, S. 307).

wurde, betrug weniger als 1 mgr. Da nun für jeden Versuch 15 gr. lufttrockenes Samenpulver angewendet wurde, so entsprechen einem mgr. $Mg_3P_2O_7$ nur ca. 0,05% Lecithin. In Anbetracht, dass die bei der Lecithinbestimmung erhaltenen Resultate nur als approximative zu betrachten sind, können so geringe Beträge unberücksichtigt bleiben.

Auffallend ist die grosse Differenz, welche bei *Capsicum annuum* zwischen der von B. v. Bittó und der von uns für den Lecithingehalt gefundenen Zahl sich zeigt. Der erstere fand 1,55 bis 1,85%, während wir bei 22maliger Wiederholung der Alkoholextraction nur ca. 0,5% Lecithin fanden.

Wenn man zerriebene Samen, welche relativ reich an hygroskopischer Feuchtigkeit sind, mit nicht wasserfreiem Aether extrahirt, ohne sie zuvor zu trocknen, so kann es vorkommen, dass die feinen Partikelchen der Substanz sich zu festem Klumpen zusammenballen. Aus einem Material, welches diese Beschaffenheit angenommen hat, liess sich durch zweimaliges Auskochen mit Alkohol das Lecithin nicht vollständig gewinnen. Bei nachträglicher 20maliger Extraction mit Alkohol erhielten wir aus so behandelten Cerealien- und Leguminosensamen noch 0,26 bis 0,35% Lecithin.

Es ist möglich, dass die in unserer letzten Abhandlung¹⁾ für den Lecithingehalt der Samen etc. mitgetheilten Zahlen zum Theil etwas zu niedrig sind, da die Art und Weise, in welcher die bezüglichen Bestimmungen ausgeführt wurden, nicht in allen Punkten der oben gegebenen Vorschrift entsprach²⁾, doch glaube ich nicht, dass den Zahlen bedeutende

1) Landw. Versuchsstat., Bd. 43, S. 307.

2) Bei den ersten, behufs Ausarbeitung der Methode, von E. Steiger und mir ausgeführten Versuchen bestand eine Abweichung von jener Vorschrift freilich nur darin, dass die Substanzen nach der Extraction mit Aether nicht noch einmal im Porzellanmörser zerrieben wurden, was vermuthlich, wie auch das beim Weizen erhaltene Resultat zeigt, nur von geringem Einfluss war, da Theilchen eines Samenkorns, welche der Zerkleinerung in der Dreefs'schen Reibe entgangen sind, sich im Mörser in der Regel nicht zerreiben lassen; bei späteren Bestimmungen ist für die Extraction nicht ganz wasserfreier, d. h. nicht über Natrium rectificirter, Aether verwendet worden, ausser in den Fällen, in denen auch Fettbestimmungen zu machen waren.

Fehler anhaften¹⁾. Von den für jene Bestimmungen benutzten Samen-Mustern war nur eines, nämlich Buchweizensamen, noch in unseren Händen, so dass wir nur bei diesem die früher angegebene Zahl controliren konnten; dabei ergab sich ein Lecithingehalt von 0,53%, während wir früher 0,47% gefunden hatten.

B. v. Bittó empfiehlt für die Extraction des Lecithins den Methylalkohol. Ein als «reinsten Methylalkohol» aus einer chemischen Fabrik bezogenes Product konnte von uns nicht verwendet werden, weil es nicht nur aus den Samen neben Lecithin etwas phosphorhaltige Substanz anderer Art (unlöslich in Aether) aufnahm, sondern auch beim Sieden geringe Mengen von wasserfreiem Natrium- und Kaliumphosphat auflöste. Ein aus einer anderen Quelle bezogenes Product²⁾ gleicher Art verhielt sich ebenso³⁾.

Die Aeusserungen, welche B. v. Bittó (loc. cit.) über die Geschichte der Lecithinbestimmungsmethode macht, veranlassen mich noch zu einigen Bemerkungen. Der genannte Autor scheint anzunehmen, dass diese Methode in der Hauptsache von Jacobson herrührt. Denn er sagt auf S. 488 seiner Abhandlung: «Später erfuhr diese Methode (sc. die

¹⁾ Um zu prüfen, ob das Lecithin vollständig extrahirt war, haben wir früher die zweimal mit Alkohol extrahirte Substanz nur noch einmal mit Alkohol ausgekocht und diesen dritten Extract für sich untersucht. Dass wir bei dieser Prüfung auch dann nur Spuren von Phosphorsäuren erhielten, wenn etwa die betreffende Substanz noch etwas Lecithin einschloss, ist leicht erklärlich. Denn nach den Versuchen v. Bittó's bedarf es ja einer mehr als fünfundzwanzigmaligen Extraction mit Alkohol, um die bei den ersten Extractionen der Auflösung entgangenen Lecithin-Reste auszuziehen, indem offenbar jede mit der Substanz in Berührung gebrachte Alkoholportion bei dieser nachträglichen Extraction nur sehr wenig Lecithin aufnimmt.

²⁾ Wir erhielten dasselbe aus dem analytischen Laboratorium des hiesigen Polytechnikums.

³⁾ Ob das Verhalten dieser Producte auf irgendwelche Verunreinigungen derselben zurückzuführen ist, wird von uns noch einer Prüfung unterworfen werden.

Berechnung der Lecithinmenge aus dem Phosphorgehalt des Aetherextracts) von Jacobson eine Modification, indem er die Samen mit Alkohol extrahirte, den alkoholischen Extract aber mit Aether auszog und in diesem die Phosphorsäure, resp. das Lecithin bestimmte». Auf S. 489 sagt er ferner, dass die von Jacobson empfohlene Methode zur Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzensamen von E. Schulze und E. Steiger noch vereinfacht worden sei». Endlich findet B. v. Bittó auf S. 491 in dem äusserst niedrigen Phosphorgehalt des Aetherextractes aus Capsicum-Samen «eine Bestätigung der Erfahrung Jacobson's, wodurch mit Aether nur ein Theil des Lecithins extrahirt werden kann». Wer nur die Abhandlung v. Bittó's liest, muss glauben, dass der Antheil, den E. Steiger und ich an der Sache haben, sich darauf beschränkt, dass wir an einer von Jacobson für die Lecithinbestimmung angegebenen Methode eine Modification angebracht haben, indem wir vorschlugen, nicht den in Aether löslichen Theil des Alkoholextracts, sondern den ganzen Alkoholextract für die Bestimmung zu verwenden.

Der Sachverhalt ist aber ein ganz anderer. Nicht durch Jacobson, sondern erst durch E. Steiger und mich, später noch vollständiger durch A. Likiernik und mich¹⁾, ist nachgewiesen worden, dass die phosphorhaltige Substanz, welche aus den zuvor mittelst Aethers entfetteten Pflanzensamen durch warmen Alkohol ausgezogen wird, Lecithin ist; erst nachdem dieser Nachweis erbracht ward, konnte aber die Forderung gestellt werden, ausser dem Phosphorgehalt des Aetherextractes auch denjenigen des Alkoholextractes bei Berechnung der Lecithinmenge zu berücksichtigen. Jacobson glaubte den hohen Phosphorgehalt des Fettes, welches er durch Behandlung des eingedunsteten Alkoholextractes mit Aether erhielt, nicht allein auf Lecithin zurückführen zu können²⁾; der diesem Phosphorgehalt entsprechenden grossen Lecithin-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 15, S. 405.

²⁾ Auf S. 38 seiner Abhandlung sagt Jacobson: «Man ist zu der Annahme gezwungen, dass bei der Gewinnung des Rohfettes durch die erste Extraction desselben aus den Samen mittelst Alkohol Phosphor

menge stellt er die weit geringere Lecithinquantität gegenüber, welche aus dem Phosphorgehalt eines bei direkter Behandlung der gleichen Samen mit Aether gewonnenen Extractes sich berechnet, und erklärt die letztere Zahl für die massgebende¹⁾. Jacobson hat in seiner Abhandlung nirgends die Ansicht ausgesprochen, dass man zur Bestimmung des Lecithingehaltes die Samen zuerst mit Aether und dann mit Alkohol extrahiren müsse²⁾.

Ich kann noch hinzufügen, dass E. Steiger und ich nicht durch Jacobson's Arbeit zur Ausführung unserer Versuche veranlasst wurden, sondern durch die zufällig gemachte Beobachtung, dass von zwei Mustern des Samens von *Lupinus luteus* das eine an Aether eine beträchtliche, das zweite dagegen nur eine sehr geringe Lecithinmenge abgab, sowie durch Angaben, die sich in einer schon im Jahre 1871 publicirten Arbeit A. Beyer's finden³⁾.

anderen Ursprungs als aus Lecithin in eine in Aether lösliche Form übergeführt wird». B. v. Bittó erwähnt dies; er sagt jedoch, dass Jacobson anfangs diese Annahme gemacht habe. Es ist mir aber nicht bekannt geworden, dass Jacobson später diese Annahme widerrufen hat

¹⁾ M. vgl. S. 38 der Abhandlung Jacobson's.

²⁾ Ich darf hier aber noch hinzufügen, dass Jacobson gar nicht die Absicht hatte, die zur Lecithinbestimmung verwendbaren Methoden einer Prüfung zu unterwerfen; der Zweck seiner verdienstlichen Arbeit war, Aufschluss über die in den Pflanzenfetten sich findenden Bestandtheile zu gewinnen.

³⁾ M. vgl. in Betreff dieser Angaben unsere Abhandlung, diese Zeitschrift, Bd. 13, S. 369.