

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band V. Jahrgang 1875.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1875.

In Commission bei G. Franz.

Herr Vogel trägt vor:

„Ueber den Stickstoffgehalt des Malzextraktes“.

Vor längerer Zeit habe ich die Ehre gehabt, der mathematisch-physikalischen Classe eine ausführliche Arbeit über den Stickstoffgehalt des Bierextraktes vorzulegen¹⁾, wodurch die bis dahin allgemein herrschende Ansicht über diesen Gegenstand eine wesentliche Aenderung erfahren musste. In den früher angestellten Versuchen war nämlich der Stickstoffgehalt des Bieres ganz ausserordentlich niedrig, ja verschwindend gering gefunden worden²⁾. Nach jenen Versuchen hatte man im weingeistigen Auszuge des Extraktes von 100 Liter bayerischem, untergährigem Lagerbier 1,65 grm. Stickstoff gefunden. Sieht man davon ab, dass ein gewisser Theil des gefundenen Stickstoffes von den Ammoniaksalzen des Bieres herrührt und vielleicht nicht sämtliche stickstoffhaltigen Theile im Weingeiste gelöst waren, so entsprechen 1,65 grm. Stickstoff, 10,94 grm. Kleber oder 0,117 grm. Kleber in der bayerischen Maass und es enthalten 1467 Gewichtstheile Bier so viel Kleberbestandtheile, wie ein Gewichtstheil trockenen Schwarzbrottes, ist daher so gross als der von 7380 Pfund = 3809 bayerische Maass Bier, oder von ungefähr halb so viel, wenn das Brot frisch ist.

Die Resultate meiner Versuche zeigten eine sehr weite Abweichung von jenen Angaben. Während nach den

1) Chem. techn. Mittheilungen. 1860. S. 142.

2) Knapp's Technologie. Bd II. S. 355.

früheren Versuchen der Stickstoffgehalt eines Pfundes Brotes, — allerdings nach dem mit Alcohol ausgezogenen Klebergehalte berechnet, — in runden Zahlen dem Stickstoffgehalte von 750 Liter Bier gleichsteht, entspricht nach meinen Versuchen der Stickstoffgehalt eines Pfundes Brotes ungefähr dem Stickstoffgehalte von 5 Liter Bier. Hiebei ist selbstverständlich ganz unberücksichtigt geblieben, in wiefern dieser von mir gefundene Stickstoffgehalt von Ammoniaksalzen des Bieres herrühre oder überhaupt zum Nahrungswerth des Bieres im Verhältniss stehe. Die Zahlen drücken ausschliesslich die im Bierextrakte gefundenen Procente Stickstoff aus, ohne die physiologische Bedeutung der Form, in welcher sich der gefundene Stickstoff befindet, in Betracht zu nehmen. Was indess den Einfluss der im Biere enthaltenen Ammoniaksalze auf die Stickstoffmenge des Bierextraktes betrifft, so mag ein Versuch nicht unerwähnt bleiben, welcher über dieses Verhältniss, wie ich glaube, einige Aufklärung zu bieten im Stande sein dürfte. Eine grössere Menge getrockneten Bierextraktes wurde in einem bedeckten hessischen Tiegel so weit erhitzt, bis dass eine vollständige Verkohlung eingetreten. Nach dem Abkühlen der Masse war dieselbe mit grösseren Mengen heissen Wassers wiederholt ausgezogen worden. Bei näherer Untersuchung ergab sich die rückständige, abgewaschene Kohle als eine entschieden stickstoffhaltige. Man durfte doch wohl annehmen, dass während des Verkohlungsvorganges in einem nicht hermetisch verschlossenen Tiegel die im Biere allenfalls vorhandenen Ammoniaksalze grossentheils sich verflüchtigt hatten oder dass der Rest derselben in der porösen Kohle durch deren längeres Auswaschen mit kochendem Wasser nahezu vollständig entfernt waren. Jedenfalls scheint hiernach der Antheil der Ammoniaksalze an der Gesamtmenge des von mir im Bierextrakte gefundenen Stickstoffs nur von geringer Bedeutung zu sein.

Ueberhaupt aber ist der Gehalt des Bieres an Ammoniaksalzen ein überaus geringer, wie diess ein von mir früher angestellter Versuch auf das Deutlichste beweist³⁾. Die Prüfung auf Ammoniaksalze geschah nach der bei dem Harne üblichen Methode. 300 CC. Bier wurden in ein flaches auf einer matt geschliffenen Glasplatte stehendes Gefäss gebracht, über welchem auf einem Glatriangel eine kleine Schaal mit 20 CC. titrirter Schwefelsäure stand. Nachdem ein geröthetes Lakmuspapier angebracht und das Bier zum Zwecke der Zersetzung der Ammoniaksalze mit Kali oder Kalkmilch versetzt worden war, wurde über das Ganze eine Glasglocke gebracht, mit Klebwachs hermetisch verschlossen und an einem warmen Orte 48 Stunden stehen gelassen. Das Resultat war dasselbe, gleichviel, ob man frisches oder abgerauchtes und mit Wasser wieder verdünntes Bier, ob man kaustisches Kali oder Kalkmilch anwandte: die Schwefelsäure bedurfte zur Sättigung genau ebensoviel Probenatron, als vorher. Nur bei der Behandlung mit Kalilauge zeigte das rothe Lakmuspapier eine schwache Bläuung, welche beim Erwärmen wieder verschwand. Mulder⁴⁾ hat daher vollkommen recht, wenn er sagt: „Es ist allerdings wahr, dass Spuren von Ammoniaksalzen im Biere vorhanden sind, aber auch nur Spuren“. Ich kann nicht umhin, zu bemerken, dass auch diese schwache hier beobachtete Reaktion — Blaufärbung des gerötheten Lakmuspapieres durch Behandeln des Bieres mit Kalilauge — eigentlich keinen entscheidenden Beweis für den ursprünglichen Gehalt des Bieres an Ammoniaksalzen zu liefern im Stande ist, wie ich diess bei einer andern Gelegenheit gezeigt habe⁵⁾. 2 grm. Guano wurden in den eben be-

3) Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XI. S. 56.

4) Die Chemie des Bieres. S. 409.

5) Sitzungsberichte der kgl. Akad. d. W. 20. März 1866.

schriebenen Apparate mit Magnesiamilch behandelt und gleichzeitig dieselbe Quantität in einem Nebenversuche mit Kalkmilch. Nach 4 Tagen war beim Oeffnen beider Apparate kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen, es konnte somit in beiden Fällen die Zersetzung der Ammoniaksalze als gänzlich vollendet angesehen werden. Der Vergleich der durch Kalkmilch mit der durch Magnesiamilch erhaltenen Zahlen ergab, dass durch Anwendung von Kalk mehr Ammoniak gefunden wurde, als durch Magnesia. Wenn nun schon durch Anwendung von kaustischem Kalk in dem erwähnten Versuche eine Steigerung in der Menge des gefundenen Ammoniakges amtes veranlasst wird, — offenbar herrührend von einer gewissen Wirkung des kaustischen Kalkes auf die Proteinsubstanzen des Bieres, so muss solches doch noch in erhöhtem Maasstabe von der Anwendung des kaustischen Kali's gelten, weiss man ja doch, dass schon beim Waschen der Hände mit kalter Kalilauge Ammoniakgeruch wahrnehmbar wird. Ich glaube daher, dass die Kalilauge, wie ich sie in meinen Versuchen auf das Bier verwendet habe nicht ohne alle Einwirkung auf die Proteinverbindungen des Bieres geblieben sein dürfte und dass demnach der ursprüngliche Gehalt des Bieres an Ammoniaksalzen überhaupt ein etwas zweifelhafter, wenigstens noch nicht vollkommen bewiesener zu sein scheint.

Bei dem allgemeinen Interesse des Gegenstandes und wenn man berücksichtigt, dass durch die neue Versuchsreihe die bisherige Ansicht von der untergeordneten Rolle des Bieres als Nahrungsmittel wenigstens nicht mehr unantastbar erscheinen musste, konnte es nicht auffallen, dass meine Versuche mannichfachen Wiederholungen von verschiedenen Seiten unterzogen worden sind. Diess ist denn auch geschehen. Nach den Arbeiten Feichtingers⁶⁾ (1864 u. 1870) schwankt der Stickstoffgehalt in den ver-

6) Wagner's Technologie. Bd. II. S. 115.

schiedenen Münchener Bieren pro 1 bayerische Maass zwischen 0,467 und 1,248 grm. Stickstoff. Wie man erkennt, haben durch diese Angaben meine Resultate im Allgemeinen erfreuliche Bestätigung gefunden. Derselbe lieferte ferner experimentell den Beweis, dass der Stickstoff des Bieres bis auf ein Minimum (aus Hefebestandtheilen und aus dem Hopfen) nur von den gelösten Eiweisskörpern aus dem Malze herrühre.

Im Anschlusse an meine frühere Arbeit über den Stickstoffgehalt des Bierextraktes beehre ich mich, der Classe einige Versuche über den Stickstoffgehalt des Malzextraktes vorzulegen.

Seit Jahren kommen Malzpräparate der verschiedensten Art als Heilmittel im Handel vor. Unter diesen ist besonders zu erwähnen das Münchener Malzextrakt nach J. v. Liebig. Es unterscheidet sich von anderen Präparaten dieser Art dadurch, dass es durch Abrauchen im luftleeren Raume dargestellt wird; diese Methode der Darstellung — meines Wissens von Liebig angegeben — ist offenbar eine vorzugsweise rationelle, denn da hiebei eine verhältnissmässig niedere Temperatur, bei welcher die Albuminate noch gelöst bleiben, zur Anwendung kömmt, so enthält dieses Liebig'sche Malzextrakt ausser dem Malzucker die löslichen Eiweiss- und Kleberstoffe des Malzes in unverkürzter Menge.

Das Malzextrakt löst sich in kaltem Wasser zu einer klaren hellbraun gefärbten Flüssigkeit vollständig ohne Rückstand auf. Diese klare Lösung trübt sich beim Aufkochen und es setzt sich nach längerem Stehen ein Niederschlag auf dem Boden des Kochgefässes ab. Eine quantitative Bestimmung dieses Absatzes durch Abfiltriren und Trocknen desselben auf dem Filtrum gibt kein geeignetes Resultat, zunächst desshalb, da auch bei längerem Stehen die Flüssigkeit nicht immer vollkommen klar durch das Filtrum geht

und dann wegen der Schwierigkeit und Unsicherheit des Trocknens dieses Niederschlages; ausserdem müssten ziemlich bedeutende Mengen Malzextraktes zur Anwendung kommen, um ein einigermaßen sicheres Resultat zu erlangen.

Um jedoch auf einfachere Weise einen in Zahlen ausgedrückten Anhaltspunkt für die Differenz der stickstoffhaltigen Bestandtheile — beziehungsweise der löslichen Albuminate — des in kaltem und kochendem Wasser gelösten Malzextraktes zu gewinnen, habe ich mich der vergleichenden Fällung mit Gerbsäure bedient, und zwar einer Gerbsäurelösung von bestimmten Gehalte. Am geeignetsten hat sich die wässrige Lösung, 1 grm. Gerbsäure in 200 CC. destillirten Wassers ergeben. Eine solche Verdünnung ist desshalb empfehlenswerth, einmal um grössere Differenzen in dem Verbrache der zugesetzten CC. zu erhalten und dann um eine durch Gerbsäure mögliche Fällung der vorhandenen Mineralsalze zu vermeiden.

100 CC. der kalt bereiteten Malzextraktlösung bedurften nach zahlreichen nahe übereinstimmenden Versuchen im Mittel 16 CC. der Gerbsäurelösung.

In einem zweiten Versuche wurde die kaltbereitete Malzextraktlösung stark aufgekocht und filtrirt. 100 CC. der gekochten und hierauf filtrirten Malzextraktflüssigkeit bedurften zur Fällung durchschnittlich 11 CC. der oben erwähnten Gerbsäurelösung (1 : 200) somit 5 CC. weniger, als die ursprüngliche kalt bereitete Lösung des Malzextraktes.

Es ergibt sich hieraus zunächst, dass die Darstellung des Malzextraktes durch Abrauchen im luftleeren Raume insofern vortheilhaft erscheint, als hiedurch dem Präparate in der That nach bestimmtem Verhältnisse Proteinkörper in löslicher Form erhalten bleiben, welche beim Abrauchen unter Anwendung höherer Temperatur im geronnenen Zu-

stande abgeschieden werden. Dass in solcher Weise das im luftleeren Raume gewonnene Malzextrakt einen etwas höheren Nahrungswerth, als das gekochte Malzextrakt besitzen dürfte, ist naheliegend.

Als weitere Folgerung aus diesen Versuchen ergibt sich ferner, dass im Malzextrakte neben den Albuminaten noch andere Proteinsubstanzen, vielleicht dem Leime ähnliche Gruppen, vorhanden sind, welche nicht durch Kochen, wohl aber durch Gerbsäure fällbar sind; würde durch Kochen eine vollständige Ausscheidung der stickstoffhaltigen Substanzen stattfinden, so könnte natürlich in der gekochten und filtrirten Lösung des Malzextraktes kein Niederschlag durch Gerbsäurelösung mehr entstehen.

Es ist behauptet worden, dass die Gerbsäure mit Dextrin, mit Amylon u. s. w. unlösliche Verbindungen eingehe, d. h. Niederschläge bilde. Ich habe aber in Lösungen von Dextrin, Gummi, Amylonkleister niemals einen Niederschlag mit Gerbsäurelösung beobachten können; ebensowenig spricht die Löslichkeit der Fällung des Malzextraktes durch Gerbsäure in kochendem Wasser für eine Verbindung der Gerbsäure mit Stärke und Stärkengummi. Diese Löslichkeit beim Erwärmen bis zum Kochen ist insofern nicht charakteristisch für die Annahme einer Combination der Gerbsäure mit der Amylongruppe, als auch die Verbindung der Gerbsäure mit Pflanzenleim, ja sogar mit animalischem Leim bei der Temperatur des kochenden Wassers sich vollkommen löst und beim Erkalten wieder als Niederschlag auftritt. Diess ist auch der Grund, wesshalb bei der Vorschrift zur technischen Werthbestimmung gerbstoffhaltiger Materialien mittelst Titiren durch Leimlösung als Bedingung des Gelingens stets angegeben wird, dass die Lösungen kalt anzuwenden sind. Wenn die Gerbsäure im Stande wäre neben den Proteinsubstanzen auch Amylon und Stärkengummi aus dem Malze abzuscheiden, so müsste offenbar

das Kühlgeläger — von untergährigem Bier stellt sich dasselbe in weichen nicht klebenden Flocken dar — durch Jod blau oder violett gefärbt werden, diess ist aber wie man weiss nicht der Fall. Allerdings kommen im Handel Malzpräparate vor, welche mit Jodtinktur eine tiefdunkelblau Farbe annehmen; indess muss unentschieden bleiben, ob in diesen Fällen nicht zum Zwecke der Verdickung ein absichtlicher Zusatz von Stärkmehleleister, der übrigens keineswegs nachtheilig wäre, angenommen werden kann. Ausserdem ist aber die im Hopfen zugesetzte Gerbsäuremenge notorisch nicht einmal hinreichend zur Fällung des ganzen Proteingehaltes, auf welchen dieselbe doch wohl zunächst ihre Wirksamkeit ausüben dürfte, so dass also auch von dieser Seite eine Verbindung der Gerbsäure mit Amylon u. s. w. kaum annehmbar erscheint.

Das Malzextrakt zeigte einen Wassergehalt von 21 bis 22 proc. Die früher vorgenommene Untersuchung⁷⁾ einer anderen Sorte von Malzextrakt hatte 17 bis 18 proc. Wassergehalt ergeben.

Die Stickstoffbestimmung, durch Verbrennen des in ursprünglicher Honigconsistenzform befindlichen Extraktes mit Natronkalk und Auffangen der ammoniakalischen Verbrennungsprodukte in titrirter Schwefelsäure ausgeführt, lieferte 0,848 proc. Stickstoff.

Zur Vervollständigung meiner Angaben über das Verhalten der Gerbsäurelösung (1 : 200) zum Malzextrakte will ich noch erwähnen, dass eine jede Biersorte, die ich bis jetzt zu untersuchen Gelegenheit hatte, durch Gerbsäurelösung oder, was dasselbe ist, durch Hopfendekokt gefällt wird. Die Fällung ist je nach der zur Untersuchung angewendeten Biersorte eine stärkere oder schwächere. Ein Theil der Proteinstoffe des Malzes — vorzugsweise die

7) N. Repertor. f. Pharm. Bd. XVI. 1867.

Pflanzenalbuminate — wird schon während des Brauprozesses durch Kochen unter Zusatz von Hopfen gefällt — und diess ist ja die eine Seite der Bedeutung des Hopfens in der Bierfabrikation —, aber ein anderer Theil dieser Stoffe, der Pflanzenleimgruppe angehörend, bleibt ungefällt und im Biere gelöst.

Das Hopfendekokt, welches ich zu meinen Versuchen verwendet habe, war dargestellt durch wiederholtes Auskochen von Hopfen mit destillirtem Wasser und zwar im Verhältniss von 1 grm. Hopfen zu 50 CC. Dekoktes. Nach einer Vorprüfung der Hopfensorte auf Gerbsäuregehalt mittelst Leimlösung zeigte dieselbe einen Procentgehalt von 1,8 bis 2 Gerbsäure. Wurden nun z. B. zur vollständigen Fällung von 100 CC. einer Biersorte A von diesem Hopfendekokte 10 CC., zur vollständigen Fällung von 100 CC. einer Biersorte B dagegen nur 7 CC. des Hopfendekoktes verbraucht, so darf man wohl, da die gefundenen Differenzen von einer Verschiedenheit des Proteingehaltes herühren, mit einigem Rechte annehmen, dass die eine Biersorte von vorneherein stärker gehopft sein müsse, als die andere. Nach Vergleichung einiger mir von Praktikern zugekommenen Angaben über den Hopfenzusatz beim Brauprozesse möchte ich glauben, dass im Allgemeinen durch Vermehrung des Hopfenzusatzes um ungefähr ein Drittheil im Verhältniss zu der bisher üblichen Menge alle Proteinsubstanzen aus dem Malze gefällt sein müssten, — eine Angabe, die ich aber ausdrücklich zur Zeit nur als Vermuthung hinstelle; ein gültiger Entscheid könnte nur durch wiederholte Untersuchungen von verschiedenen Biersorten gewonnen werden, immer unter der Voraussetzung, dass der Hopfenzusatz während des Brauverfahrens ganz genau bekannt ist. Ich behalte mir vor, in der Folge den Gegenstand weiter zu bearbeiten. Ob indess eine Biersorte, bei welcher ein so bedeutender Zuschlag von Hopfen-

zusatz stattgefunden, noch trinkbar oder überhaupt nur verkäufliche Waare bleibe, vermag ich vorläufig nicht zu entscheiden.

Auf das Verhalten einer Gerbsäurelösung von bestimmtem Gehalte zum Biere liesse sich vielleicht eine einfache Titirmethode gründen, um die Menge des in einer Biersorte enthaltenen Hopfens wenigstens einigermassen annähernd kennen zu lernen, — ein Verhältniss, über welches wir meines Wissens noch keine sicheren Anhaltspunkte besitzen. Immerhin dürfte bei einer vollständigen Bieruntersuchung die Angabe nicht ganz ohne Interesse sein, wie viel CC. einer Gerbsäurelösung bestimmten Gehaltes 100 CC. der betreffenden Biersorte zur vollständigen Fällung verbrauchen. Ebenso könnte die Methode möglicherweise dazu dienen, um Hopfensurrogate von Hopfen zu unterscheiden.

Pikrinsäure gibt mit Malzextraktlösung, sowie auch mit Bier, einen gelben körnigen Niederschlag, welcher sich absetzt und filtrirt werden kann. Weitere Versuche werden zeigen, ob nicht aus diesem Grunde eine Pikrinsäurelösung, ungefähr in dem Verhältniss von 1 grm. Pikrinsäure zu 120 CC. Lösung zu den angegebenen Bestimmungen der Gerbsäure vorzuziehen wäre. Pikrinsäurelösung unterliegt dem Verderben nicht, während Gerbsäurelösung nach Kurzem Flocken absetzt. Das Hopfendekokt in der bezeichneten Verdünnung hält sich nur kurze Zeit unverändert, nach wenigen Tagen schon, auch bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen, beginnt Flockenbildung. Hierher gehört auch die Beobachtung, welche mir auffallend war, dass eine Auflösung von Malzextrakt, wobei also kein Hopfen im Spiele ist, sich längere Zeit unzersetzt erhält, während eine Lösung von Bierextrakt, welche selbstverständlich die betreffende Menge der Hopfenbestandtheile enthält, schon früher Schimmelbildung zeigte.

Eine noch nicht überwundene Schwierigkeit des Titirverfahrens mit Gerbsäure liegt in der Bestimmung des Punktes, bis zu welchem der Zusatz zur vollständigen Fällung der Proteinsubstanzen stattzufinden hat. Am besten scheint es, zunächst durch einen Vorversuch die Menge des Gerbsäurezusatzes annähernd festzustellen und dann in einem zweiten Versuche die gefundene Menge, um einige CC. vermehrt, auf einmal zuzufügen. Wenn nun nach starkem Umschütteln eine filtrirte Probe einen Tropfen Leimlösung auf einer Glasplatte deutlich fällt, so ist man sicher, in einem dritten Versuche dem richtigen Verhältnisse ziemlich nahezu kommen.

