

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band I. Jahrgang 1871.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1871.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 4. März 1871.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr Vogel trägt vor:

1) „Ueber den Fettgehalt der Bier-Hefe.“

Der Fettgehalt der Getreidearten war der chemischen Untersuchung früherer Jahre ganz entgangen. Erst Vauquelin (1828) fand in dem Mucin — einem der näheren Bestandtheile des Weizenklebers --- ein durch Aether ausziehbares Fett. In der Folge aber hat der Fettgehalt der Cerealien in einer ausführlichen Arbeit v. Bibra's ¹⁾ besondere Berücksichtigung gefunden. Seinen Versuchen zu Folge ergibt sich das Fett als ein nie fehlender constanter Bestandtheil des Getreides und zwar von erhöhter Menge in den Kleien. Nach einer Zusammenstellung der quantitativen Verhältnisse des Fettes in verschiedenen Getreidesorten (a. a. O.) wechselt dessen Menge in den verschiedenen Cerealien der einzelnen Standorte zwischen 1,6 und 6,6 proc. Es ergibt sich hieraus, dass der Fettgehalt der Cerealien keineswegs als spurenweise, zufällige Beimengung zu betrachten sein dürfte, sondern dass derselbe vielmehr als der nicht unwesentliche Theil eines Ganzen — der Natur dieser Körper angehörend — auftritt.

1) v. Bibra, die Getreidearten und das Brod, Nürnberg 1860.

Schon früher habe ich, veranlasst durch die berühmte Versuchsreihe J. v. Liebig's über thierische Ernährung, im trockenen Bierextrakte Spuren von Fett nachgewiesen,²⁾ und zwar ein verseifbares Fett von grünlich gelber Farbe und Malzgeruch. Das trockene Bierextrakt enthält ziemlich constant 0,16 proc. Fett. Ich habe die Fettbestimmung im Biere neuester Zeit wiederholt und bin zu einem ähnlichen Resultat gelangt. Da das trockene Bierextrakt bei der Behandlung mit Aether in Stücke zusammenballt und so dem Eindringen des Lösungsmittels Widerstand entgegensetzt, so habe ich es vorgezogen, 500 Cc. Bier bis auf $\frac{1}{3}$ des Volumens abzurauchen und dieses abgedampfte Bier nach dem vollständigen Abkühlen wiederholt mit Aether zu schütteln. Der Aether hinterliess nach dem langsamen Verdampfen ein gelbliches Fett, der Menge nach 0,094 Gramm pro Liter. Da das hiezu verwendete Bier nach einer Voruntersuchung 6,1 proc. festen Rückstandes enthielt, so berechnet sich hieraus der Fettgehalt des trockenen Extraktes zu 0,15 proc., was mit meiner früheren Angabe sehr nahe übereinstimmt.

Als Folge dieser Untersuchungen musste der Gedanke naheliegen, die Unterhefe des Bieres, welche doch als ein Produkt der Gerste zu betrachten ist, auf Fettgehalt zu prüfen. Herr Prof. Dr. v. Kaiser, welcher der Zymotechnie seine hervorragende und so überaus erspriesliche Thätigkeit gewidmet und auf diesem weiten Felde bekanntlich die grössten Resultate erzielt hat, veranlasste mich, diese Arbeit aufzunehmen. Ich habe seiner gütigen Aufforderung um so bereitwilliger Folge geleistet, als gerade dieser berühmte Forscher es ist, welcher seit einer langen Reihe von Jahren — beinahe seit einem halben Jahrhundert — in Schrift und Lehre bemüht war, die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf diejenigen Bestandtheile hinzulenken, welche sich bei der

2) Münchener Gelehrte Anzeigen, B. 16, S. 917.

chemischen Untersuchung irgend eines Körpers verhältnissmässig in geringster Menge ergeben, von der richtigen Ansicht ausgehend, dass eben dieselben sehr häufig für die Natur des Ganzen von kaum geahntem grossem Einflusse sind.

Die Extraktion des Fettes aus der Hefe geschah durch Schwefeläther. Eine grössere Menge Bierhefe wurde nach einigem Stehen durch Abgiessen von dem überschüssigem Wasser befreit und der breiartige Rückstand in einer geräumigen Flasche mit dem mehrfachen Volumen Schwefeläther übergossen. Ich habe absichtlich die Hefe nicht im künstlich vollkommen getrocknetem Zustande zu meinen Versuchen verwendet, einmal um eine durch völliges Austrocknen mögliche Veränderung des Fettes zu vermeiden und dann um wirklich gährungsfähige, aktive Hefe als Untersuchungsobjekt anwenden zu können. Nach öfterm Umschütteln blieb die Flasche wohlverkorkt in der Nähe eines geheizten Ofens ruhig stehen. Es hatten sich im Verlaufe mehrerer Stunden drei deutlich von einander abgegränzte Schichten gebildet: Die obere ganz klare Aetherschichte, die mittlere von dem Wasser gebildet, welche durch den Aether aus der feuchten Hefe abgeschieden und endlich die untere Schichte aus der breiartigen Hefe bestehend.

Die obere Aetherschichte konnte leicht und vollständig mit einer Pipette abgehoben, die zweite Schichte — die wässrige — abgegossen werden. Auf dieselbe Hefe wurden nun wiederholt erneuerte Quantitäten Aethers aufgegossen und der Aether nach mehrmaligem Umschütteln und darauf folgendem Stehen in der angegebenen Weise abgenommen. Die gesammelten Aetherauszüge destillirte ich bis auf ungefähr $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens zur Wiedergewinnung des Aethers ab und liess nun den Rest, welcher eine grünlich gelbe Färbung zeigte, in einem Kolben langsam verdunsten. Diese langsame Verdunstung in einem Kolben mit engem Halse ist dem schnelleren Verdunsten in einer offenen

Porcellanschale deshalb vorzuziehen, weil durch schnelles Verdampfen des Aethers in offenen Gefässen die gelösten Substanzen zum Theil an den Wänden der Schale mit dem verdampfenden Aether in die Höhe gerissen werden, und in solcher Weise verloren gehen.

Nachdem grössere Mengen von Hefe in der angegebenen Weise mit Aether behandelt worden waren, zeigte sich als Rückstand der Verdampfung, wozu in allen Versuchen derselbe Kolben verwendet worden war, ein fettes Oel von gelbgrünlicher Farbe. Die quantitative Bestimmung des Fettes in der Hefe konnte auf diese Art der Extraktion nicht wohl bewerkstelligt werden, da von dem Zustande der Trockenheit des zum Versuche verwendeten Hefenquantums abgesehen werden musste. Nach einer der Wirklichkeit vielleicht ziemlich nahekommenden Annahme durch Schätzung dürfte die Menge des Fettes auf 1 Liter breiförmiger Hefe, d. h. einer Hefe, von welcher das überstehende Wasser abgegossen war, beiläufig 0,2 bis 0,3 Gramm betragen. Ich bemerke indess ausdrücklich, dass diese Angabe keineswegs im Stande ist, in die Reihe exakter Bestimmungen einzutreten, da die approximativ gefundene Menge des Fettes sich ausschliesslich auf die gerade zur Verfügung stehende Hefenqualität bezieht.

Es musste nun selbstverständlich von besonderem Interesse sein, dieses aus der Hefe gewonnene Oel mit dem aus der Gerste unmittelbar hergestellten zu vergleichen, um in solcher Weise die Identität oder Verschiedenheit beider kennen zu lernen. Auch in dieser Beziehung hat Herr Professor Dr. v. Kaiser mich mit gewohnter Liberalität unterstützt und mir durch gütige Ueberlassung einer grösseren Menge von Gersten- und Malzfett die nicht unbedeutende Mühe erspart, das Gerstenfett in hinreichender Quantität selbst darzustellen. Derselbe hatte nämlich schon vor Jahren einen seiner Praktikanten, H. Hanamann aus Leitmeritz in Böhmen, veranlasst, das Fett der Gerste zum Gegenstand einer beson-

deren ausgedehnten Arbeit zu machen. Die in v. Kaiser's Laboratorium ausgeführte Untersuchung ³⁾ erstreckte sich auf altbayerische, auf Kalkboden gewachsene Gerste, schwere Frucht von hellgelber Farbe, mehreichem Korne, glatter Hülse also vorzüglichster Qualität. Zu allen a. a. O. beschriebenen Versuchen war die Gerste sammt den Hülsen im feinstgeschrotenem Zustande und in weit grösseren Mengen, als es früher geschehen, verwendet worden. Von jenem damals dargestelltem Gerstenfette befanden sich in der technologischen Sammlung des Herrn Professors Dr. v. Kaiser noch einige Vorräthe, welche mir mit dessen Genehmigung zur Anstellung der vergleichenden Versuche dienten.

Zunächst zeigte sich bei Vergleichung des Hefenfettes mit dem Gerstenfette in den äusseren physikalischen Eigenschaften eine grosse Uebereinstimmung. Wie das Gerstenfett ist auch das Hefenfett von einer gelblich-grünen Farbe, von eigenthümlichem Geruche und kratzendem Geschmacke. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt das Hefenfett in der Kälte, scheidet sich in ein körniges, festes Fett und in ein über diesem stehendes flüssiges Oel. Bei einer Abkühlung auf 2 Grade unter dem Gefrierpunkt des Wassers erstarrt die ganze Masse des Oeles, wobei das über den Körnern befindliche Oel eine gelatinöse Beschaffenheit annimmt. Das Hefenfett zeigte ein specifisches Gewicht von 0,901, stimmt demnach mit dem specifischen Gewichte 0,892, welches für das Gerstenfett gefunden wurde, nahe überein.

Der Kochpunkt des Hefenöles liegt zwischen 198° und 200° C.; eine Zersetzung erleidet es erst bei einer 300° C. übersteigenden Temperatur, wobei sich stechend riechende, zu Thränen reizende Dämpfe von Acrolein entwickeln. Bei einer Temperaturerhöhung auf 140° bis 150° C. bemerkt man weisse Dämpfe von eigenthümlich honigartigem Geruche.

3) Kunst- und Gewerbeblatt für das Königreich Bayern. Oktoberheft 1863.

Auch das Hefenfett erhält seinen eigenthümlichen, kratzenden Geschmack von der Beimischung einer Spur eines Bitterstoffes, welcher sich beim Schütteln mit warmen Wasser letzterem mittheilt und nach dem Verdampfen des Wassers als ein brauner, amorpher Rückstand übrig bleibt.

Mit den meisten übrigen fetten Oelen und Fetten theilt das Hefenfett die Eigenschaft, den rothen Farbstoff aus der Alkannawurzel aufzunehmen, es färbt sich damit sogleich auch ohne erwärmt zu werden, gelbroth. Auffallend war es mir, dass das aus dem Hefenfett dargestellte Glycerin den Farbstoff der Alkannawurzel nicht aufnimmt; erst beim fortgesetzten Erwärmen bis zum Kochpunkt bemerkte man eine violette Färbung. Diess ist übrigens nicht eine charakteristische Eigenschaft dieser Fettsorte; vielmehr zeigt auch das käufliche Glycerin, wie ich mich durch spätere Versuche in dieser Beziehung zu überzeugen Gelegenheit hatte, ein sehr geringes Löslichkeitsvermögen für Alkannin, indem es ebenfalls, auch bei andauernder Berührung, ohne Temperaturerhöhung sich nicht roth färbt.

Die mit Aether wiederholt behandelte und daher von ihrem Fettgehalte möglichst befreite Hefe zeigte eine wesentliche Verringerung ihrer Gährungsfähigkeit, hatte jedoch dieselbe keineswegs ganz verloren. Ich bin jedoch weit davon entfernt, die Verminderung der Gährungsfähigkeit gerade der Fettentziehung ausschliessend zuschreiben zu wollen. Jedenfalls dürfte auf die beobachtete Verringerung der Gährungsfähigkeit die wiederholte Behandlung mit Aether nicht unbedeutenden Einfluss ausgeübt haben, indem es schwer ist, die letzten Reste von Aether vollständig von der damit längere Zeit geschüttelten Hefe zu entfernen, ohne eine dem Kochpunkt nahestehende Temperatur eintreten zu lassen, wodurch aber selbstverständlich eine Beurtheilung der Gährungsfähigkeit ganz und gar wegfallen müsste.

Wissen wir nun aus den bisherigen Versuchen, dass

der Fettgehalt im Getreidemehl ein constanter, wenigstens nie fehlender ist, — dass ferner ein Fett und zwar seiner Natur nach identisch mit dem Gerstenfett in der Hefe und im Biere — nach wechselnden Quantitäten vorkomme, so bleibt doch die Frage noch unbeantwortet, in welchem Verhältnisse der Fettgehalt zu den Vorgängen der geistigen Gährung steht. Es ist sehr wahrscheinlich, wenngleich nicht durch direkte Versuche bewiesen, dass der Fettgehalt des Getreides in gewisser Beziehung stehe zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen, d. h. zu den fermentativen, welchen das Fett von Natur aus beigegeben zu sein scheint. Ferneren eingehenden Versuchen muss die Entscheidung vorbehalten bleiben über die eigentliche Rolle des Fettes beim Keim- und Maischprocess, beim Kochen der Maische in bedeckten und unbedeckten Gefässen, endlich beim Gährungsprocess selbst. Dass der Fettgehalt an dem Keimprocesse der Gerste keinen wesentlichen Antheil nehme, geht zunächst schon daraus hervor, dass Hanamann a. a. O. aus der gekeimten Gerste — dem feingeschrotenen Malze — ebenfalls ein dem Gerstenfett identisches Oel dargestellt und über eine beobachtete Verminderung desselben durch die Keimung und durch das Darren wenigstens keine Angabe mitgetheilt hat. Ich hoffe durch Versuche, welche noch nicht zum Abschluss gelangt sind, zur Entscheidung der Frage demnächst einen Beitrag liefern zu können.

Es ist zu bedauern, dass bei den Versuchen, welche im Jahre 1863 im Laboratorium des Herrn Professor Dr. v. Kaiser über diesen Gegenstand ausgeführt wurden, die vom Fette befreite Gerste — die zur Darstellung des Fettes verwendete Menge Gerste betrug zwischen 20 und 30 Pfund — nicht zu einem Gährungsversuche benützt worden ist. Diess hätte vielleicht zur Aufklärung geführt, ob in der That das Fett zum Eintritt der Milchsäure-Gährung bei Cerealien, wie

Lehmann angibt⁴⁾, bedingend nothwendig sei. Lehmann hat nämlich durch Versuche zu zeigen gesucht, dass die Milchsäuregährung auf Kosten von Zucker oder Milchzucker mit einem sogenannten proteinhaltigen Stoff (Albumin, Casein, Fibrin,) bei der geeigneten Temperatur von $+ 37^{\circ}$ nicht stattfindet, wenn der proteinhaltige Körper von Fett befreit worden ist, aber dass die benannte Gährung erfolgt und von Neuem eintritt, wenn Fett hinzugesetzt wird und er bediente sich dazu des Eieröles mit Erfolg.

Im Verlaufe dieses Herbstes habe ich Gelegenheit gehabt, die Abscheidung einer grossen Menge Oeles in der Brennerei zu Schleissheim zu beobachten, woselbst türkischer Weizen (Mais) vermaischt wurde. Es liess sich indess leider nicht mehr constatiren, ob besondere unregelmässige Verhältnisse beim Vermaischen diese Oelabscheidung, welche bei früheren Operationen nicht wahrgenommen worden war, stattgefunden hatten.

v. Kaiser hat einen ähnlichen Fall schon vor Jahren zu beobachten Gelegenheit gehabt. Ein Oekonom von grossem Grundbesitze, welcher eine ausgedehnte Branntweinbrennerei betreibt, wurde im Jahre 1861 bei dem Vermaischen und Brennen einer grösseren Quantität türkischen Weizens nicht wenig überrascht, als auf den daraus hergestellten Maischflüssigkeiten Oeltropfen von grösserer und geringerer Ausdehnung schwammen. Das Oel war ein überaus feines, fettes Oel, von gelber Farbe, ohne Geruch und ohne Geschmack, welches auf die Haut gestrichen, sehr schnell in die Poren derselben eindrang. Aus den erhaltenen Mittheilungen schloss v. Kaiser, dass das Getreideschrot zu heiss eingemaischt und empfahl daher, mit der Temperatur herabzugehen und möglichst nahe bei $+ 60^{\circ}$ R. zu bleiben. Dieser Rath wurde denn auch befolgt, worauf die Oelausscheidung nach und

4) Berzelius Jahresbericht 1845, S. 682.

nach abnahm und endlich unterblieb. Sobald aber die Temperatur wieder auf $+66^{\circ}$ R. erhöht wurde, trat dieselbe Erscheinung abermals ein. Es scheint hiernach sehr wahrscheinlich, dass die Fettabscheidung mit der Temperatur der Maischflüssigkeit nahe zusammenhänge.

Selbstverständlich muss die Abscheidung des Fettes unter Umständen auch auf die Praxis nicht ohne bestimmten Einfluss bleiben und es gereicht mir zur besonderen Genugthuung, v. Kaiser's Ansicht hierüber, welche mir auf meine Bitte mitgetheilt worden ist, hier zum Schlusse anführen zu können. Das Maischen (Mischen des Malzschrottes mit Wasser), wobei das in Wasser auflösliche Zuckerferment mit dem durch das Keimen im Wasser lösbar gewordenen Stärkmehl (Dextrin) in steter und inniger Berührung mit Wasser unter allmähig sich steigender Temperatur zu erhalten beabsichtigt wird, geschieht in Bayern vor andern Ländern, dass der dickere Theil des Gemisches in die Pfanne zweibis dreimal gebracht und zum Sieden erhitzt wird, während die Flüssigkeit mit der weitaus grösseren Diastase-Menge der Zuckerbildung in der Maischmaschine überlassen bleibt. Durch das Dickmais-Kochen wird die Diastase ausser Wirksamkeit gesetzt und nur Dextrin- (Malz) Gummi erzeugt — eine kleine Nebenproduction, bis zu deren Ende auch die Saccharifikation in dem Maischgefässe vollendet ist und dann beide Flüssigkeiten zusammengebracht werden können.

Bei allen Brauarten der ganzen Welt hält man grundsätzlich daran, dass die Zuckerbildung bei den Temperaturen zwischen $52-60^{\circ}$ R. ($65-75^{\circ}$ C.) ihren Höhenpunkt erreicht habe, weil das auflösliche Ferment in einer höheren Wasserrwärme unwirksam wird und man gestattet die Maisch-Hitze bis höchstens 62° R., weil in der Fabrikation ein haarscharfes Einhalten der Temperatur doch kaum ausführbar wäre. Nun hat in der neueren Zeit die Erfahrung gelehrt, dass bei

67° R. das Fett des Getreides aus der Verbindung tritt und auf der Oberfläche der Maische schwimmt.

Aber schon bei 63°, 64°, 65° R. macht sich ein Auflockern der Verbindung wahrnehmbar, welche man in der Bierbrauerei als Fehler von der Ueberhitzung der Maischen herstammend ansieht und diese Fehler sind:

- 1) Die Entstehung einer rothen schmierigen Hefe, (das unlösliche Bierferment) bei der darauffolgenden Gährung,
 - 2) eine blasige, warme Gährung, und
 - 3) ein trübes, emulsives Bier.
-

2) „Schwefelsäure als Verbrennungsprodukt des Steinkohlenleuchtgases.“

Lässt man in einer Platinschale nach und nach eine grössere Menge Wassers über einem Bunsen'schen Gasbrenner verdampfen, so findet man, nach Ulex's Angabe,¹⁾ aussen an der Schale, da wo die Flamme den Boden derselben berührt hatte, eine schmierige Flüssigkeit, welche sich als concentrirte Schwefelsäure erweist. Ich habe diesen Versuch öfters zu wiederholen Gelegenheit gehabt und stets dasselbe Resultat erhalten. Es ist übrigens nicht nöthig, einen halben Liter Wasser verdampfen zu lassen, was bei einer weniger geräumigen Platinschale ein sehr zeitraubender Versuch ist. Vielmehr reicht es hin, eine mit destillirtem Wasser gefüllte kleine Platinschale einige Zeit über dem Gasbrenner zu erhitzen und hierauf die untere mit der Flamme in Berührung gestandene Fläche der Platinschale mit destillirtem Wasser

1) Deutsche Industriezeitung 1870, S. 370.