

erreichen lassen. Beide Methoden der optischen Vergrößerung sind nur für Nullagemessungen geeignet, die letztere kann vielleicht auch in Fabriken am Platze sein.

Dem in der Verdunstung des Äthers liegenden Übelstande soll für Manometer zum technischen Gebrauch dadurch begegnet werden, dass beide Schenkel des kurzen minimal gebogenen Rohrs mit Kugeln und Dreiwegehähnen versehen sind, welche nur während der Einstellung geöffnet werden.

Wir schliessen die heutige Mittheilung mit der Hoffnung, dass bei zweckmässiger Construction des Manometers die neue Methode zur Gas- und Dampfdichtebestimmung, welche an Einfachheit, Kürze und wegen des Fortfalls von Wägung, Druck- und Temperaturcorrection alle älteren Methoden übertrifft, auch in chemischen Fabriken Eingang finden wird. Der oben beschriebene Apparat ist nur für den Gebrauch im Laboratorium oder Hörsaal bestimmt. Derselbe macht die Ausführung von Dampfdichtebestimmungen so bequem, dass er voraussichtlich nicht blos zu wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch zu mancherlei analytischen Zwecken Verwendung finden wird. Denn oft wird man die Reinheit eines Präparats, sowie den Grad der Verunreinigung schneller durch eine Dampfdichtebestimmung, als auf anderem Wege feststellen können. Beispielsweise muss sich bei Stoffen mit hohem Molekülgewicht selbst ein geringer Wassergehalt in der zu niedrigen Dampfdichte verrathen.

Zur Kenntniss der sog. stickstofffreien Extractstoffe in der Gerste bez. im Malze und im Biere.

Von
C. J. Lintner.

Als sog. stickstofffreie Extractstoffe bezeichnet man bekanntlich in der Zusammensetzung der pflanzlichen Rohstoffe die Summe der nicht bestimmbaren Substanzen, welche sich ergibt nach Abzug der durch Analyse ermittelten Bestandtheile von Hundert. Bei der Gerste beträgt diese Differenz (nach Bestimmung von Wasser, Stickstoffsubstanz, Stärke, Fett, Rohfaser und Asche) 2 bis 5 Proc. Diese stickstofffreien Extractstoffe können die verschiedensten Stoffe umfassen, so Zuckerarten, Gummi- und Pectinstoffe. Die genauere Kenntniss derselben ist in

mehrfacher Beziehung von Interesse, in Bezug auf die Analyse, insofern durch dieselben das Resultat der Stärkebestimmung mehr oder weniger beeinflusst wird, dann aber auch mit Rücksicht auf die technische Verwendung der fraglichen Materialien, z. B. der Gerste zum Bierbrauen. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, dass manche stickstofffreien Extractstoffe der Gerste einen grösseren Einfluss auf die Beschaffenheit des Bieres besitzt, als man bisher anzunehmen geneigt war. Insbesondere dürfte dieses von den gummiartigen Stoffen gelten, welche bei der Malzbereitung wohl wesentlich unverändert bleiben und beim Maischen (hauptsächlich beim Maischekochen) direct in's Bier übergehen und dessen Viskosität (Vollmundigkeit) erhöhen (Ullik¹)).

Wer einmal in der Lage war, Bier mit Äther auszuschütteln, z. B. bei der Prüfung auf Salicylsäure, weiss, wie schwierig es unter Umständen ist, den Äther aus dem Bier wieder herauszubekommen. Bei heftigem Schütteln von Bier mit Äther (350 cc Bier mit 150 cc Äther) bildet sich eine Art Emulsion, welche sich erst bei langerem Stehen in zwei Schichten trennt: in eine klare Bierschicht und eine ätherische Schicht, in welcher eine schleimige, froschlaichartige Masse suspendirt ist. Bringt man den Äther mit dieser gallertigen Masse auf ein Filter, so läuft nichts ab; breitet man das Filter an der Luft aus und lässt den Äther verdampfen, so bleibt ein minimaler glänzender brauner Überzug auf dem Filter. Diese sehr geringe Menge Substanz muss es jedoch gewesen sein, welche dem Äther eine so bedeutende Viskosität gab, dass er nur langsam durch den Hals eines gewöhnl. Analysentrichters zu laufen vermochte. Die Gallertmasse im Äther hält noch Bier aufgesaugt. Durch wiederholte Behandlung mit Wasser und neuen Äthermengen in dem zuerst angewendeten Verhältniss lässt sich die Substanz reinigen²).

Dieses merkwürdige Verhalten des Bieres gegenüber dem Äther erregte schon seit längerer Zeit mein Interesse, ohne dass es mir gelungen wäre, bei den geringen Mengen Substanz, die erhalten wurden, zu einem greifbaren Resultat über die Natur dieser

¹) Z. f. ges. Brauw. 1886, 393.

²) Schüttelt man die Ätherschicht für sich kräftig in einem Cylinder, so scheidet sich der Äther völlig klar auf einer trüben wässrigen Schicht ab. Man kann den Äther nun leicht abgiessen und gegebenen Falles nach dem Verdampfen desselben auf Salicylsäure prüfen. Aus der trüben wässrigen Schicht lässt sich durch entsprechende Verdünnung und Schütteln mit neuem Äther die Gallertmasse wieder abscheiden.

gallertig sich abscheidenden Substanz zu gelangen. Nur soviel konnte ermittelt werden, dass der Hauptsache nach ein stickstofffreier Körper vorlag. Eine Angabe Zulkowsky's, welcher die gleiche Erscheinung bei der Behandlung von Gerste-, Malz- und Hefeauszügen wahrnahm³⁾, dass die Gallertsubstanz aus Fermenten (Diastase, Invertin) bestehe, konnte demnach nicht zutreffend sein. Fortgesetzte Versuche führten schliesslich zur Abscheidung eines gummiartigen Körpers, der wohl in erster Linie das geschilderte Verhalten der oben genannten Auszüge und des Bieres gegen Äther bedingte. Nachdem dieses einmal erkannt war, wurde natürlich von der Anwendung des Äthers überhaupt abgesehen und die Substanz direct aus Gerste und Bier nach dem bei der Ätherausschüttung ermittelten sehr einfachen Verfahren in bei weitem grösserer Menge gewonnen.

Ehe die Eigenschaften der Gummisubstanz, um die es sich hier handelt, angegeben werden, möge die Gewinnung derselben aus Gerste bez. Malz und Bier kurz beschrieben werden.

1 Th. Gerste (bez. Malz) wird mit 5 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 1 Tag lang digerirt. Man filtrirt und wäscht mit Wasser nach. Der wässerige Auszug wird durch Eindampfen stark concentrirt, wobei die Eiweisskörper grösstenteils abgeschieden werden. Man filtrirt wieder und fällt mit absolutem Alkohol, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, getrocknet, darauf in Wasser gelöst unter Zusatz von Kalilauge. Hierbei entsteht ein flockiger Niederschlag, der theils aus Phosphaten (phosphorsaure Magnesia) besteht, theils organischer Natur ist (Pectinstoffe, Ullik; a. a. O.). Man filtrirt abermals und setzt zu dem stark alkalischen Filtrat unter Umrühren eine Lösung von Kupfervitriol. Es fällt ein flockiger Niederschlag, der sich rasch absetzt — die Kupferoxydverbindung des Gummi. Durch einige Übung erkennt man bald, wenn genug Kupfersulfat zugesetzt ist. Sobald nämlich alles Gummi ausgefällt ist, setzt sich der Niederschlag von Kupferhydroxyd nur mehr langsam ab. Man geht anfangs gerne zu weit, so dass das Kupferoxyd im Niederschlag unnötiger Weise vermehrt wird. Es hat dieses indessen nichts zu sagen. Vor Allem hat man darauf zu achten, dass die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt, dass also Kali- oder Natronhydrat in reichlichem Überschuss

vorhanden sind, denn nur so vermag man das Gummi von Dextrin, Zucker und Eiweisskörpern zu trennen, welche bei Gegenwart von freiem Alkali mit Kupferoxyd lösliche Verbindungen eingehen.

Den Kupferniederschlag lässt man sich absetzen, giesst die alkalische Flüssigkeit ab und wäscht wiederholt mit viel Wasser durch Decantiren bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus. Nunmehr wird der Niederschlag abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure gelöst und durch Alkohol gefällt. Das Gummi fällt in weissen Flocken aus, während Kupferchlorid in Lösung bleibt. Die erste Fällung enthält meist noch etwas Kupfer, weshalb man den Niederschlag wieder in Wasser auflöst und unter Zusatz von Salzsäure von neuem (ev. noch ein drittes Mal) fällt. In der Regel ist die zweite Fällung schon kupferfrei und rein weiss. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Äther, trocknet ihn zunächst im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei 110° im Trockenschrank, worauf man den Gummikörper als rein weisses, ungemein lockeres Pulver erhält.

Man kann die Alkoholfällung natürlich auch umgehen und nach dem Concentriren des wässerigen Auszuges nach Entfernung der coagulirten Eiweisskörper und des auf Zusatz von Kalilauge entstehenden Niederschlages direct mit Kupfersulfat fällen. Dieses Verfahren empfiehlt sich namentlich bei Anwendung geringer Mengen des Rohmaterials (100 g Gerste), während für die Verarbeitung grösserer Mengen (1 k und darüber) der umständlichere oben geschilderte Weg mit Alkohol vorzuziehen ist.

Ganz analog, wie bei Gerstenauszügen, wurde nun auch beim Bier verfahren. Nur wurde hier niemals die Alkoholfällung angewendet. Da das Bier reichliche Mengen von Dextrin enthält, so ist zur Sättigung desselben viel Kupfervitriollösung nötig und man erhält zunächst eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, ehe der Gumminiederschlag fällt. Auch hier hat man natürlich auf eine starke Alkalität der Flüssigkeit zu achten.

Aus 100 cc eines sehr vollmundigen Münchener Bieres wurden 0,25 g Gummi gewonnen. Jedenfalls erhält man auf dem Wege der kalten Maceration nicht alles Gummi aus der Gerste (bez. dem Malze), ja selbst die bei der Würzebereitung ausgekochten Treber dürften hiervon noch erhebliche Mengen enthalten.

Versuche über die Mengenverhältnisse, in welchen die Substanz in der Gerste und

³⁾ Dingl. 1884, 253, 47.

im Malze vorkommt, sowie über die Frage, ob bei der Keimung der Gerste eine Vermehrung derselben eintritt, sollen noch ausgeführt werden. Letzteres ist nicht undenkbar. Eine solche könnte stattfinden durch jene Veränderung der Intercellularsubstanz, welche sich in reifem Malz als „Auflösung“ zu erkennen gibt.

Eigenschaften der Substanz: Dieselbe stellt, wie bereits erwähnt, im Vacuum getrocknet, ein lockeres, rein weisses Pulver dar. Lässt man die feuchte Substanz an der Luft trocknen, oder verdampft man eine Lösung zur Trockne, so bleibt sie als glasige, durchsichtige Masse zurück. Beide Modificationen, das Pulver sowie die glasige Substanz, sind nicht hygroskopisch und lösen sich langsam in kaltem, rascher in heißem Wasser. Dabei erhält man indessen niemals eine vollkommen klare Lösung, sondern stets eine schwach getrübte, was offenbar davon herrührt, dass ein Theil der Substanz beim Trocknen unlöslich wird. Von einer eigentlichen Lösung kann hier nun wohl überhaupt nicht die Rede sein, vielmehr ist die eminent colloide Substanz zweifellos nur in Form eines weitgebenden Quellungszustandes im Wasser vorhanden. Hierfür spricht der Umstand, dass sich beim Verdampfen von selbst sehr verdünnten „Lösungen“ auf dem Wasserbad die Substanz in Form einer Haut abscheidet, sowie das Verhalten der Lösungen gegen Äther. Auch vermag die Substanz nicht zu diffundiren.

Nach Art der Schmelzpunktbestimmung im Röhrchen erhitzt, schmilzt dieselbe nicht, sondern bräunt sich erst allmählich über 200° und wird bei 250 bis 260° unter Entwicklung eines Brodgeruches zersetzt.

Die wässrige „Lösung“ reagirt schwach sauer, sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht direct, wohl aber nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren.

Die Substanz dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach links. Eine Bestimmung des spec. Drehungsvermögens ergab $[\alpha]_D = -26,8^{\circ}$. $2,02\text{ g}$ in 100 cc gelöst drehten im Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch (200 mm-Rohr) $1^{\circ} 5'$. — Da man gezwungen war, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten und es trotzdem nicht gelang, absolut klare Flüssigkeiten zur Analyse zu verwenden, so kann die obige Zahl auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Nach der Behandlung mit verdünnten Säuren zeigt die Flüssigkeit Rechtsdrehung. Die Natur der entstandenen Glycose (oder Glycosen?) konnte noch nicht ermittelt wer-

den. Vermuthlich dürften sich Arabinose und Xylose vorfinden, da es nicht unwahrscheinlich ist, dass das Gummi mit dem von Stone und Tollens⁴⁾ aus den Biertriebern durch Kochen derselben mit Kalk erhaltenen identisch ist.

Zur Elementaranalyse wurden drei Präparate verwendet, zwei aus Gerste (I und II), eines aus Bier (III), welche durch wiederholte Fällung gereinigt, vor der Analyse bei 110° getrocknet wurden. Es ergaben sich hierbei folgende Zahlen:

	I	II	III
C Proc.	42,48	40,83	39,80
H Proc.	7,38	7,48	6,85.

Die Analyse des letzten Präparates stimmt mit völlig ausreichender Genauigkeit mit den Werthen überein, welche ein Körper von der Formel der Arabinose

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ($\text{C} = 40,00\%$ $\text{H} = 6,66\%$) liefern muss. In der That spricht mancherlei dafür, dass eine Substanz mit 5 Kohlenstoffatomen bez. einem Vielfachen ($n\text{ C}_5$) hiervon vorliegt, und dass somit die beiden ersten Präparate mit Kohlenstoff reichern Körpern verunreinigt waren.

Nach Untersuchungen von Tollens und seinen Schülern⁵⁾ liefern nämlich alle sogen. Pentaglycosen und deren zugehörigen Polysaccharide beim Erhitzen mit Schwefelsäure (oder besser Salzsäure) Furfurol in besonders reichlicher Menge. Dieses ist aber bei dem vorliegenden Körper der Fall.

0,4 g der Substanz wurden in 50 cc Wasser gelöst, mit 5 cc conc. Schwefelsäure versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit konnte man schon deutlichen Furfurolgeruch in der Flüssigkeit wahrnehmen, der im Destillat noch stärker hervortrat. Wenige Tropfen des Destillats gaben mit essigsarem Anilin sofort eine intensive Furfurolreaction. (Stärke, genau in gleicher Weise behandelt, lieferte nur eine zarte Rosafärbung.)

Mit Phloroglucin und Salzsäure vorsichtig gekocht, gibt der Körper eine kirscharte Färbung⁶⁾. Besonders schön zeigt derselbe die Reichl'sche⁷⁾ Gummireaction mit Orcin und Salzsäure.

Ganz in gleicher Weise tritt diese Reaction auch ein im furfurolhaltigen Destillat der oben erwähnten Kochung mit Schwefelsäure, wodurch neuerdings bestätigt wird, worauf Reinitzer⁸⁾ zuletzt hingewiesen,

⁴⁾ Lieb. Annal. 249, 240.

⁵⁾ Stone und Tollens, Ber. deutsch. Ges. 21, 2148; Wheeler und Tollens, das. 22, 1046; Allen und Tollens, das. 23, 187.

⁶⁾ Vgl. Lieb. Ann. 254, 329.

⁷⁾ Ber. österr. Ges. 1879, 74.

⁸⁾ Z. f. physiol. Chemie 1890 XIV, 443.

dass die Reichl'sche Reaction durch die Entstehung von Furfurol beim Kochen des Gummi mit Salzsäure zu Stande kommt. Wiesner⁹⁾ nahm, nebenbei bemerkt, die erwähnte Reaction für ein Gummiferment in Anspruch und wollte mit derselben die Anwesenheit eines solchen in der Gerste nachgewiesen haben. Die Unhaltbarkeit dieser Annahme legte vor Kurzem Reinitzer dar, welcher erklärte, dass die von Wiesner dem Ferment beigelegte Reaction von einem Kohlenhydrat hervorgebracht werde. Nun hier liegt ein Bestandtheil der Gerste vor, den man füglich als ein Gummi bezeichnen kann, welcher die Reichl'sche Reaction in ausgezeichneter Weise gibt.

Solche Gummi mit den angegebenen Eigenschaften finden sich zweifellos in sämtlichen Getreidearten. Auch aus der Hefe konnte nach dem Kochen derselben mit Wasser auf die oben beschriebene Weise ein Gummi isolirt werden.

Selbstverständlich ist man vorläufig nicht in der Lage, dem in der Gerste und im Bier vorkommenden Körper einen bestimmten Namen zu geben. Dazu müssen die Eigenschaften desselben noch eingehender studirt werden. Vorläufig dürfte es sich empfehlen, denselben als Gerstengummi zu bezeichnen.

Ob oder inwieweit dieses Gummi identisch oder verwandt ist mit O'Sullivan's α - und β -Amylan, ist ebenfalls noch unentschieden. O'Sullivan gibt diesen Substanzen die Formel $C_6 H_{10} O_5$, während das vorliegende Gummi aller Wahrscheinlichkeit nach ein Polysaccharid der Gruppe mit fünf Kohlenstoffatomen ($n C_5$) ist. Die Amylane drehen allerdings auch links (α -Amylan $[\alpha]_D = -24^\circ$, β -Amylan $= -73^\circ$), liefern jedoch nach O'Sullivan mit Säuren Dextrose. Auf die Bedeutung dieser Gummi-substanzen als Bestandtheile des Bieres soll an einem andern Orte näher eingegangen werden.

München, im Juli 1890. Gährungschemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Die Bestimmung von Fuselöl im Spiritus.

Von

A. Stutzer und O. Reitmair.

Unsere Veröffentlichungen im Jahrg. 1886 des „Repertor. für analyt. Chemie“ schlossen mit dem Ergebniss ab, dass von den Verfahren, welche zur Ermittlung des Fuselöls

⁹⁾ Z. ges. Brauw. 1885, 365.

gehaltes in Trinkbranntweinen in Vorschlag gebracht wurden, nur zwei brauchbar sind, nämlich das Schüttelverfahren nach Roese (in der von uns vorgeschlagenen Modification) und die Bestimmung des Fuselöls im Capillarimeter nach J. Traube. Hierbei wurde bemerkt, dass die letzte Methode zu hohe Resultate geben kann, wenn grössere Mengen ätherischer Öle im Brantwein enthalten sind. Verschiedene Fachgenossen bestätigten unsere bezüglichen Erfahrungen und wurde von diesen das von uns angegebene Verfahren beibehalten (vgl. Mayrhofer, Ber. VI. Vers. d. f. Vereinig. Bayr. Vertr. d. angew. Chemie 1887 S. 116). Sehr eingehende Untersuchungen sind im folgenden Jahre im Reichsgesundheitsamte von E. Sell¹⁾ ausgeführt, welche ebenfalls ergaben, dass die Methode Roese (Modification: Stutzer-Reitmair, Apparat Herzfeld) den Vorzug vor allen anderen Methoden verdient. Die Handhabung der Apparate und die Ausführung der Untersuchung ist nach Ansicht von E. Sell zwar einfacher beim Capillarimeter von Traube, jedoch die Bestimmung kleiner Mengen von Fuselöl nach der Roese'schen Methode wesentlich genauer.

Der inzwischen von J. Traube empfohlenen stalagmometrischen Methode glaubt Sell bezüglich ihrer Anwendbarkeit die letzte Stelle anweisen zu müssen.

W. Fresenius hat in neuerer Zeit eine Arbeit veröffentlicht über die Bestimmung des Fuselöls in Sprit, Cognac, Arrac und anderen hochprozentigen Spirituosen (Z. anal. 29 S. 283). Derselbe bediente sich vorzugsweise der Methode Roese, unter Benutzung eines grossen Schüttelapparates, jedoch auch der beiden Traube'schen Apparate. Fresenius spricht sich nicht näher darüber aus, welches von den 3 Verfahren das zuverlässigste ist, glaubt indess, dass bezüglich der Handhabung das Stalagrometer gewisse Vorteile besitze, falls der betreffende Chemiker nur selten Fuselölbestimmungen auszuführen habe. Auffallend ist die Beobachtung, dass die als rein im Handel vorkommenden Spritsorten ein verschiedenes Verhalten zeigten und sagt Fresenius: „Diese Beobachtungen lassen, sofern keine Versuchsfehler vorliegen, fast nur die Erklärung zu, dass in den Spritsorten, die bei der Roese'schen und Traube'schen Methode negative Werthe liefern, irgend ein Bestandtheil mit umgekehrter Wirkung wie Fuselöl vorhanden ist. Sollte sich diese Vermuthung bestätigen, so würde dadurch natürlich die ganze Grundlage der beiden

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte Bd. 4; d. Z. 1888 S. 588.