

100. F. Szymanski: Zur Kenntniss des Malzpeptons.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Vor einigen Jahren hat V. Griessmayer einen Aufsatz: »über die Peptone der Würzen« veröffentlicht¹⁾, worin er unter Anderem angeht, dass die Proteine der Würze aus zwei Individuen bestehen: 1) aus Malzpepton, das sich von gewöhnlichem Pepton durch die Fällbarkeit mit Natriumsulfat und Essigsäure, durch optische Inaktivität und durch Indifferenz gegen die Biurettreaktion unterscheidet und 2) aus Malzparapepton, das sich vom gewöhnlichen Parapepton durch Fällbarkeit mit Alkohol und durch optische Inaktivität unterscheidet.« Griessmayer schliesst seine Mittheilung damit, er sei der Meinung »dass die Proteine der Würze und des Bieres aus speciellen Peptonen und Parapeptonen bestehen«, dass die Biurettreaktion auf diese keine Anwendung findet und »dass die Reaktion selbst von zweifelhafter Qualität ist.« Indem ich in Betreff der Einzelheiten der Methode, deren sich Griessmayer zur Darstellung seiner Peptone bediente, auf die citirte Originalarbeit verweise, möchte ich hier nur erwähnen, dass dieselbe in einer fraktionirten Fällung von Würzen mit absolutem Alkohol, wiederholtem Auflösen der Fraktionen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol bestand.

Als ich gelegentlich anderer Versuche mit Malz mein Augenmerk auch auf den in der Ueberschrift genannten Körper gerichtet hatte, bin ich zu Resultaten gekommen, welche von den Angaben Griessmayer's wesentlich abweichen. Der von mir aus Gerste²⁾, Malz und Würze erhaltene Körper unterscheidet sich in allen Punkten von dem von Griessmayer unter gleichem Namen beschriebenen, stimmt aber in den charakteristischen Merkmalen mit dem Fibrinpepton vollkommen überein. Um ihn aus den bezeichneten Materialien zu isoliren, hatte ich, nach anderen vergeblichen Versuchen, den folgenden Weg eingeschlagen: Die festen Substanzen, wie Gerste und Malz, werden mit Wasser in der Kälte extrahirt, die durch Erhitzen auf einem Dampfbade von dem grössten Theil des coagulirbaren Eiweisskörpers befreiten Extrakte, nach der Neutralisation mit sehr verdünnter Natronlauge, eingengt und mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion und mit so viel Kochsalz in Substanz versetzt, bis nach wiederholtem und kräftigem Schütteln ein Theil des Salzes ungelöst blieb. Das Filtrat hatte ich mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, den Niederschlag mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und mit Baryt-

¹⁾ Diese Berichte X, 617, 1877.

²⁾ Gesunde, keimfähige (Pfauen-)Gerste und ein bei 58—60° R. abgedarrtes Malz.

wasser unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade zerlegt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von den auskrystallisirten Salzen abgegossen und von dem Barytüberschusse durch verdünnte Schwefelsäure befreit. Als sie dann mit basischem Bleiacetat einen Niederschlag gab, der auch organische Bestandtheile enthielt, und beim Eindampfen und Einäschern einen beträchtlichen Gehalt an Salzen zeigte, wurde sie mit Bleioxydhydrat in der Kälte behandelt und, nach der Entfernung des Bleiüberschusses durch verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Krystallen Salicylsäure dialysirt. Sobald der Aschegehalt der Flüssigkeit sich nicht mehr erheblich verminderte, wurde die Dialyse, zumal da mit den Salzen auch das Pepton in merklicher Quantität durch die Pergamentmembran hindurchging, unterbrochen, der Inhalt der Schläuche filtrirt; bis zur Syrupconsistenz eingedampft und in 96procentigen Alkohol gegossen. Der Niederschlag, der sich dabei gebildet hatte, glich in jeder Beziehung demjenigen, den man durch Fällung einer mässig concentrirten Fibrinpeptonlösung mit Alkohol bekommt. Er war zähe, am Glasstab hängend, in kaltem Wasser erst allmählich, in warmem leicht löslich. Nachdem er in einem Porzellanmörser mit absolutem Alkohol fein verrieben, wurde er in einem Stöpselcylinder mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols unter öfterem Umschütteln einige Tage in Berührung gelassen, hierauf mit wasserfreiem Aether in gleicher Weise behandelt und, nach Abgiessen dieses letzteren, durch mehrtägiges Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene pulverförmige Präparat sah schwach gelb aus, war in Wasser fast in jedem Verhältnisse leicht, in verdünntem Weingeist schwieriger löslich, unlöslich in 85procentigem Alkohol. Es war frei von Eiweisskörpern und von Hemialbumose, denn seine wässrige Lösung gab:

- 1) bei starkem Ansäuern mit Essigsäure und allmählichem Zusatz einer schwachen Ferrocyankalium-Lösung weder sofort noch nach einiger Zeit einen Niederschlag oder eine Trübung;
- 2) mit Bleiessig keine Fällung;
- 3) mit essigsauerm Eisenoxyd keine Reaction;
- 4) mit Chlornatrium, oder Chlornatrium und Essigsäure, in der Kälte oder beim Erwärmen keine Ausscheidung;
5. mit verdünnter Salpetersäure keine Fällung;
6. mit Natriumsulfat und Essigsäure, entgegen den Angaben Griessmayer's keine Reaction, die das Fibrinpepton ebenfalls nicht gegeben hat.¹⁾

¹⁾ Das Fibrinpepton, das zu diesem und den später folgenden Versuchen benutzt wurde, stammte aus dem physiol.-chem. Laboratorium des Herrn Dr. G. Grübler in Leipzig.

Mit Kali- oder Natronlauge und Kupfersulfatlösung dagegen, oder mit Kupferoxydhydrat und einer Alkalilauge, gab die Lösung die charakteristische Biuretreaktion, welche, wie dies E. Schulze für das aus Conglutin dargestellte Pepton gefunden¹⁾, bei einer Verdünnung von 1:5000 noch zu erhalten war.

Nicht ohne Interesse, auch von praktisch-chemischem Gesichtspunkte aus, schien die Prüfung des Malzpeptons auf sein Verhalten zum Kupferoxydhydrat zu sein, da A. Stutzer, der die Abscheidung und quantitative Bestimmung von Eiweisskörpern in neutralen wässerigen Pflanzenextrakten und Nahrungsmitteln vermittelt dieses Reagens empfohlen hat, die Frage nach der analogen Fällbarkeit des Peptons unentschieden liess.²⁾ Wurden wässerige Extrakte aus Gerste oder Malz durch Erhitzen über freiem Feuer oder auf dem Dampfbade von dem gerinnbaren Eiweiss befreit, mit verdünnter Natronlauge neutralisirt und hierauf mit Kupferoxydhydrat ausgefällt, so war es mir nicht möglich, in dem durch das Kupferoxydhydrat erzeugten Niederschlage Pepton nachzuweisen. Dieses war denn auch in der That in der von dem Niederschlage restirenden Flüssigkeit leicht zu finden, wenn man dieselbe, nach der Entfernung des überschüssigen Kupfers durch Schwefelwasserstoff, mit Schwefel- und Phosphorwolframsäure ausfällte und den Niederschlag in der oben angegebenen Weise weiter behandelte. Dass das Pepton aus seiner wässerigen Lösung durch Kupferoxydhydrat nicht nur nicht niedergeschlagen wird, sondern im Gegentheil, selbst bei einer beträchtlichen Verdünnung, das Hydrat zu lösen vermag, haben direkte Versuche gezeigt:

Vier verschiedene Gewichtsmengen bei 110° C. getrockneten Fibrinpeptons und zwar 1.1770 g, 0.3420 g, 0.0740 g, 0.0408 g wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen auf 50 ccm gebracht und filtrirt. Hat man diese Lösungen, wovon die erste 2.3540, die zweite 0.6840, die dritte 0.1480, die vierte 0.0816 pCt. Pepton enthielt, mit je 1 ccm dünnflüssigen Kupferoxydhydratbreies (= 0.0180 Cu) in der Kälte versetzt, so konnte man nach ungefähr einer Viertelstunde beobachten, dass in der Probe I., wo der Peptongehalt am stärksten war, sich nur ein ganz geringer Niederschlag abgeschieden und die Flüssigkeit von dem aufgelösten Kupfer grün gefärbt erschien; dass in der Probe II. der Niederschlag bedeutend und die Flüssigkeit hellblau gefärbt war, während die beiden letzten Proben nur eine ganz schwache blauviolette Färbung annahmen. In der Probe IV. war die Färbung so unbedeutend, dass man sie nur bei einer verhältnissmässig hohen Flüssigkeitsschicht hat wahrnehmen können. Die ausgewaschenen und

¹⁾ Henneberg's und Drechsler's Journal für Landwirtschaft Bd. 29, p. 291, 1881.

²⁾ Ibid. Bd. 28, p. 445, 1881.

getrockneten Niederschläge werden sammt den Filtern — die man vorher, um sie besser zerreiben zu können, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und im Luftbad erwärmt hat — unter Zusatz von Rohrzucker mit Natronkalk verbrannt. Nach der Verbrennung hat man die in die Vorlagen gegebenen je 25 ccm $\frac{1}{4}$ normaler Schwefelsäure unangegriffen gefunden, was nicht möglich gewesen wäre, wenn das Kupferoxydhydrat in den Peptonlösungen eine Fällung erzeugt hätte. Nicht anders verhielt sich das Malzpepton, wenn man eine 0.0384 und eine 0.4505 procentige neutrale wässerige Lösung desselben mit je 1 ccm obigen Kupferoxydbreies behandelte und die Niederschläge verbrannte. Da das Kupferoxydhydrat sich schwer auswaschen lässt, so empfiehlt es sich, das Auswaschen, soweit es möglich, im Becherglase selbst, unter jedesmaligem Umrühren des Niederschlages, vorzunehmen.

Nach diesen Ergebnissen erschien es überflüssig, den Stickstoffgehalt der Filtrate, die von den Kupferoxydhydratniederschlägen geblieben, und in denen sich auf Zusatz einer Alkalilauge das Pepton leicht nachweisen liess, noch besonders zu bestimmen, sowohl die verdünnten, wie die concentrirten Lösungen von Kupferoxydhydrat in Pepton reagirten neutral.

Die Elementarzusammensetzung des Malz- resp. Würzepeptons. Das zu den nachstehenden Analysen verwendete Präparat war bei 110° getrocknet.

0.1342 g Substanz hinterliessen 0.0024 g = 1.7883 pCt. Asche.

0.2576 g = 0.2529 g aschefreier Substanz gaben 0.4973 g CO₂ und 0.1629 g H₂O.

0.1500 g = 0.1472 g aschefreier Substanz lieferten 21.5 ccm N bei 12° C. und 746 mm B.

0.2052 g = 0.2015 g aschefreier Substanz lieferten 29.0 ccm N bei 12° C. und 746 mm B.

	I.	II.
C	53.62	— pCt.
H	7.15	— „
N	17.01	16.76 „

während nach Ritthausen¹⁾ die Proteïnsubstanzen der Gerste die folgende Zusammensetzung haben:

	Gluten-Fibrin		Gluten-Caseïn	das Eiweiss
	aus Schrot	aus Mehl		
C	55.23	54.55	53.25	52.86
H	7.24	7.27	7.13	7.23
N	15.49 ²⁾	15.79	—	15.75

¹⁾ Die Eiweisskörper der Getreidearten etc., p. 103—112, 1872.

²⁾ Ritthausen hat die Stickstoffbestimmungen nach der Varrentrapp-Will'schen Methode, unter Anwendung von Platinchlorid, ausgeführt, den Platinsalmiak geblüht und aus dem erhaltenen Platin die Menge des Stickstoffs berechnet. l. c. pag. 241—242.

	Mucedin	
C	53.19	53.97
H	6.65	7.03
N	16.14	16.98

und Maly für das Fibrinpepton Kohlenstoff C = 52.5, Wasserstoff 7.0, Stickstoff 17.3 gefunden hat. ¹⁾

Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens konnte wegen der gelben Farbe, mit der sich das Pepton löste, nur mit verhältnissmässig sehr schwachen Lösungen ausgeführt werden. Als Polarisationsapparat diente der Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch, als Lichtquelle eine Gasflamme. Bei einer Röhrenlänge von 1 dm drehte:

- 1) eine wässrige Lösung, die in 100 ccm 0.5383 g = 0.5287 g aschefreie Substanz enthielt, im Mittel aus sechs Ablesungen die Ebene des polarisirten Lichtes um 0.8° nach links;
- 2) eine Lösung, die in 100 ccm 0.5938 g = 0.5832 g aschefreie Substanz enthielt, im Mittel aus acht Ablesungen -0.9° , woraus sich, nach der Formel $\alpha_D = \frac{\alpha \cdot 0.3455 \cdot 100}{l \cdot c}$, $\alpha_D = -52.27$ = -53.31 , im Durchschnitt, -52.79° , berechnet.

In der Gerste sowohl wie im Malz habe ich das Pepton in einer nur ganz geringen Menge gefunden.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich:

- 1) dass, in neutraler wässriger Lösung weder das Fibrinpepton noch das Malzpepton durch Kupferoxydhydrat gefällt wird;
- 2) dass sie im Gegentheil das Kupferoxydhydrat zu lösen vermögen und
- 3) dass sie vermittelt dieses Reagens von den Eiweisskörpern getrennt werden können;
- 4) dass das Malz- resp. Würzepepton in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Fibrinpepton übereinstimmt, dass es namentlich die Biuretreaktion mit diesem letzteren theilt; ebenso, wie dieses, optisch aktiv ist und durch Natriumsulfat und Essigsäure nicht niedergeschlagen wird und
- 5) dass demnach die gegentheiligen Angaben Griessmeyer's ihre Bedeutung verlieren müssen.

Göttingen, Agricultur-chem. Laboratorium, 24. Februar 1885.

¹⁾ Beilstein, Handbuch II, p. 2105.