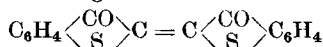


Beim Indigo liegt der Fall anders. Man erhält den geschwefelten Indigo



leicht nach verschiedenen Methoden, die im Prinzip zum Teil den Indigosynthesen entsprechen. Die schön kristallisierende, sublimierbare Verbindung ist intensiv rot und färbt in dieser Nuance auch Baumwolle aus der alkalischen Lösung ihres Reduktionsproduktes (z. B. mit Schwefelnatrium oder Hydro-sulfit). Von Interesse ist nun, daß der Ersatz des Stickstoffs durch zyklisch gebundenen Schwefel dem Farbstoff im Vergleich zum Indigblau eine sehr größere Widerstandsfähigkeit gegen Licht und (was häufig damit Hand in Hand geht) gegen Oxydationsmittel verliehen hat. Violette Mischöne aus Indigblau und Thioindigo hergestellt, werden bei mehrmonatlicher Belichtung rot, indem das Indigblau verschwindet. Die bekannten Oxydationsätzen für Indigblau (Chromsäure, Chlorat-Ferricyankalium) sind fast ohne Wirkung, und man kann mit Schwefelindigo gefärbte Baumwolle durch Erhitzen mit starker Chlorsodalösung vollständig zerstören, ohne den Farbstoff wesentlich zu alterieren. Wir haben also hier einen Echtheitsgrad, der den der besten Thiazinschwefelfarbstoffe noch übertrifft, und wenn der Farbstoff auch nach den früheren Ausführungen wegen des Fehlens von SH-Gruppen nicht als typischer Schwefelfarbstoff bezeichnet werden kann, so verhält er sich doch färberisch wie ein solcher, und die Echtheitseigenschaft ist vermutlich auf die gleiche Ursache zurückzuführen.

Nach den bisherigen Erfahrungen bildet sich der schwefelhaltige Ring des geschwefelten Indigos ebenso leicht wie der ringförmige Komplex der Thiazin- und Thiazolverbindungen, und anscheinend leichter als der analoge stickstoffhaltige Ring der Indol- und Indigoderivate. Im Hinblick auf das verhältnismäßig häufige Vorkommen letzterer Körper im Tier- und Pflanzenorganismus dürfte es a priori nicht aussichtslos erscheinen, hier auch auf schwefelhaltige Analoga zu fahnden, wenn ja auch die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, die bis jetzt beobachteten schwefelhaltigen, an Mannigfaltigkeit und Quantität ganz außerordentlich übertreffen. Es liegt nahe, hier an einen natürlichen Farbstoff zu denken, der im letzten Jahrtausend aus der Färberei allmählich vollständig verschwunden ist, an den antiken Purpur der Purpurschnecken. Neben zweifellos konstatiertem Indigblau läßt sich aus demselben bekanntlich noch ein roter Farbstoff gewinnen, der nach Schunk mit ersterem eine gewisse Analogie besitzt. Verschieden vom Indigblau wie vom Indigrot, teilt er mit diesem die Sublimierbarkeit, die Fähigkeit, eine Küpe zu geben, und zeichnet sich durch eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel aus. Das farbstoffliefernde Organ der Schnecke produziert gleichzeitig auffallende Mengen organischer Schwefelverbindungen.

Es scheint mir von Interesse, zu untersuchen, ob sich nicht der wertvollste und berühmteste Farbstoff der alten Welt bei näherer Prüfung als moderner „Schwefelfarbstoff“ und mit dem „Thioindigo“ als verwandt oder gar identisch erweist.

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1905.

Von O. MOHR.

(Schluß von S. 569.)

IV. Gärungsorganismen und Gärungsvorgang.

Ganz außerordentlich zahlreich sind im Berichtsjahr wieder die Arbeiten über die Gärungsorganismen, über die in ihnen wirksamen Enzyme und die Stoffe ihrer Tätigkeit, Gärungshaupt- und Nebenprodukte, so daß sich ein kurz zusammenfassender Bericht wie der vorliegende darauf beschränken muß, hier kurz über eine Auswahl dieser Arbeiten zu referieren. Zunächst über Arbeiten, welche die Gärungsorganismen selbst betreffen.

Eine neue Hefe mit merkwürdigen Eigenschaften haben G. Johnson und P. R. Hare³³⁾ von Eukalyptusblättern isoliert. Diese Hefe, denen Verf. den Namen *Saccharomyces Thermantitonus* gaben, ist durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen ausgezeichnet, sie ist in stände, zuckerhaltige Flüssigkeiten bei Temperaturen zwischen 30 und 80° zu vergären. T. Takahashi³⁴⁾ hat aus Sake, Koji und Sakemaischen einige Varietäten von sporenbildenden Kahlhefen isoliert, von deren Eigenschaften wohl die interessanteste diejenige ist, daß die meisten dieser Organismen aus Kojiextrakt neben Äthylalkohol auch merkbare Mengen Methylalkohol bilden. Eingehende Versuche über den Einfluß verschiedener Zuckerlösungen auf die Tötungstemperatur verschiedener Heferassen hat F. W. Tullo³⁵⁾ angestellt. Ein wesentlicher Unterschied in der Tötungstemperatur bei 5 Minuten langem Erhitzen konnte nicht beobachtet werden, gleichgültig, ob sich die Hefen in Wasser oder in irgendwelchen Zuckerlösungen befanden. Dagegen zeigten die Hefen beim Erhitzen bis unterhalb obiger Tötungstemperatur verschiedene große Widerstandsfähigkeit nach der Richtung hin, daß bei Gegenwart gärfähiger Zuckerarten die Lebensdauer im allgemeinen eine längere war. Die auch früher schon von Lintner³⁶⁾ gemachte Beobachtung, daß Brennerhefe bei höheren Temperaturen der Brauereihefe an Triebkraft ganz außerordentlich überlegen ist, ist nach H. Lange und E. Lühder³⁷⁾ auf verschiedene Widerstandsfähigkeit der Zymase in beiden Hefearten gegen höhere Temperaturen zurückzuführen. Es geht dies daraus hervor, daß bei ca. 30° die Bierhefe sehr starke Gär- und Triebkraft zeigt, z. T. stärkere wie die Brennerhefe. Bei höheren Temperaturen dagegen, bei 43 und 52° zeigt die Brennerhefe viel stärkere Gär- und Triebkraft.

Die Anpassung der Hefe an Antiseptika scheint nach J. Effront³⁸⁾ darin

³³⁾ D. R. P. 161 089.

³⁴⁾ Bull. of the Coll. of Agricult. Tokyo 6, 387 (1905).

³⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei 22, 155 (1905).

³⁶⁾ Z. f. Spiritusind. 24, 359 (1901).

³⁷⁾ Jahrb. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei. Berlin 1905, 34.

³⁸⁾ Moniteur Scient. 19, 19 (1905).

zu bestehen, daß die Zelle eine spezifische Funktion zur Entgiftung der Antiseptika ausbildet, z. B. gegen Fluoride durch verstärkte Aufnahme von Mineral-substanz, wobei Kalk wahrscheinlich die Rolle eines Antitoxins spielt, bei Formaldehyd durch stärkere Entwicklung der oxydierenden Kräfte des Protoplasmas. Derselbe Verf.³⁹⁾ hat versucht, den Verlauf der Selbstverdauung der Hefe durch Änderung des „Milieus“ zu variieren. Bei Gegenwart von Wasser erstreckt sich die Selbstverdauung hauptsächlich auf die Kohlehydrate der Zelle, findet ein geringer Alkoholzusatz zu dem Wasser statt, so werden die Eiweißstoffe vornehmlich angegriffen. Diese letztere Verdauung kann viel weiter gehen, ohne daß die Zellen das Gärvermögen verlieren als die Kohlehydratverdauung, die rasch den Tod der Zellen herbeiführt.

Die bislang nur mit untergäriger Hefe bis zu Ende des Vorgangs durchgeführten Selbstverdauungsversuche hat M. Schenck⁴⁰⁾ auch auf obergärige Hefe, Brenneri- und Kahlhefe ausgedehnt. Es stehen sich ober- und untergärige Hefe einerseits und Brenneri- und Kahlhefe andererseits bezüglich der Verdauungsprodukte ziemlich nahe, bei den letzteren fehlt das Arginin. Mit Ausnahme der Brennerihefe färben sich bei den genannten Hefen die ausgelaugten Zellhüllen braun bis schwarz. Die Verdauungsflüssigkeiten von obergäriger und Brennerihefe geben starke Tryptophanreaktion, die bei reiner Kahlhefe fehlt. Die entstandenen Verdauungsprodukte sind für die meisten Hefen wieder assimilierbar. Über entsprechende Versuche, die von C. Rülke und H. Hoffmann ausgeführt worden sind, berichtet P. Lindner⁴¹⁾. Die in den Kreis der Untersuchung gezogenen Verdauungsprodukte waren folgende: Tyrosin, Leucin, Adenin, Hypoxanthin, Histidin, Uracil, Asparaginsäure, Arginin, Guanidin, Lysin, Cholin, Thymin, vergleichsweise ferner noch Asparagin, Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat. Am besten assimilierten die luftliebenden, keine Gärung erregenden Pilze, demnächst die Nachgärungshefen und weiter die Kulturhefen. Sehr geringes resp. kein Assimilationsvermögen zeigten die Pombhefe, *Saccharomyces exiguus*, *S. Ludwigii* und *Hansenia apiculata*.

H. v. Laer⁴²⁾ hat die Koagulationserscheinungen (Agglutination) der Hefe durch Borate untersucht. Die Wirkung tritt auch bei toter Hefe ein, ist also chemischer, nicht physiologischer Natur. Zur Koagulation einer bestimmten Hefenmenge ist eine bestimmte Menge Borax nötig. Die Menge hängt unter anderem von der Hefenrasse ab, Bierhefe erfordert mehr wie Preßhefe. Infolge von lebhafter Säurebildung dekoagulierte ein Koagulum von lebender Hefe nach einiger Zeit wieder, nicht dagegen ein solches von abgetöteter Hefe. Andere Stoffe, wie Metallsalze und dgl. unterstützen oder hemmen die agglutinierende Wirkung des Borax.

Über bakteriologische Untersuchungen an säuernden und gärenden Hefen-

maischen berichtet W. Henneberg⁴³⁾. Die Arbeit behandelt vor allem das Verhalten des Kulturmilchsäurebazillus, *Bacillus Delbrücki*, bei verschiedenen Temperaturen. Der Pilz säuert bei Temperaturen von 50° sehr schnell, sein Optimum liegt bei 46–47°, er wird dabei aber sehr stark geschwächt infolge der eintretenden starken Säuerung. Die Säuerung in den bislang untersuchten Hefenmaischen wurde ausschließlich durch diesen Bazillus verursacht, der häufig vom Rand der Säureungsgefäße lebend in die Hefe kommt und dort weiter säuert. E. Pozzi-Escot⁴⁴⁾ gibt ein dem bekannten Amyloverfahren nahestehendes Verfahren zur Vergärung stärkehaltiger Materialien an, das sich der Tätigkeit von diastatisch wirkenden Schimmelpilzen bedient, mit Hilfe deren aseptisch verzuckerte Maischen gewonnen wurden, die dann durch Hofereinkulturen vergoren wurden. Ausführliche Arbeiten über *Mucorineengärung* hat C. Wehmer⁴⁵⁾ veröffentlicht.

W. Henneberg⁴⁶⁾ ist es gelungen, zwei Weinessigbakterien reinzuzüchten, die sich zur Einführung von Reinkulturen in der Essigfabrikation eignen. In ausführlicher Arbeit berichtet derselbe Verf.⁴⁷⁾ über Untersuchungen betreffend die Mikroorganismenflora in Gärungsessigen und Holzspänen aus Bildnern der Schnellessigfabrik sowie über Anreicherungs- und Säuerungsversuche mit den Schnellessigbakterien. A. Schwärzlin⁴⁸⁾ gibt in tabellarischer Übersicht Unterscheidungsmerkmale und hauptsächlichste Eigenschaften der wichtigsten Essigbakterien. Um die im Essig vorkommenden Organismen: Essigale, Kahlhefe und Essigbakterien abzutöten, welche die Haltbarkeit und die Qualität des Essigs beeinträchtigen können, genügt nach W. Henneberg⁴⁹⁾ ein ganz kurzes Pasteurisieren des Essigs bei 48–50°. Am empfindlichsten gegen Pilze sind die Schnellessigbakterien, am widerstandsfähigsten *Bacterium xylinum*. Je säurericher der Essig ist, desto leichter sind die Organismen abzutöten.

Von wichtigen Hefeenzymarbeiten mag zunächst eine solche von E. Buchner und W. Antoni⁵⁰⁾ über zellenfreie Gärung erwähnt werden. Verf. zeigen, daß der, wie jetzt allgemein anerkannt, durch die proteolytisch wirkende Endotryptase verursachte Rückgang der Gärwirkung der Preßsäfte nicht durch den Einfluß von Sauerstoff bedingt sein kann, da die Gärkraft von Säften in Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre keinen Unterschied aufweist. Versuche, die Zymase zu isolieren, blieben erfolglos. Eine Beschleunigung der Gärwirkung beim Zerreiben der Zellmembranen von Acetondauerhefe trat nicht ein. Hemmenden

⁴³⁾ Z. f. Spiritusind. 28, 253 ff. (1905).

⁴⁴⁾ Bll. de l'Assoc. des Chim. de Suc. et Dist. 22, 765 (1905).

⁴⁵⁾ Berichte d. deutsch. botan. Ges. 23, 122 (1905); Centralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. II, 14, 556; II, 15, 8.

⁴⁶⁾ Essig-Ind. 9, 161 (1905).

⁴⁷⁾ Essig-Ind. 9, 393 ff. (1905).

⁴⁸⁾ Essig-Ind. 9, 20 (1905).

⁴⁹⁾ Essig-Ind. 9, 369 (1905).

⁵⁰⁾ Z. physiol. Chem. 44, 206 (1905).

³⁹⁾ Moniteur Scient. 19, 485 (1905).

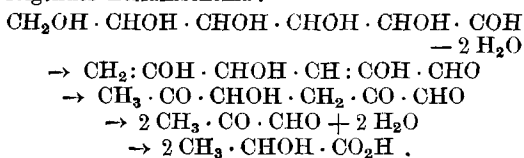
⁴⁰⁾ Wochenschr. f. Brauerei 22, 221 (1905).

⁴¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 22, 528 (1905).

⁴²⁾ Bll. Ass. Belg. 19, 31 (1905).

Substanzen gegenüber zeigt lebende Hefe und Zymase ganz verschiedenes Verhalten, gegen Formaldehyd ist die lebende Hefe außerordentlich viel empfindlicher wie die Zymase. Das Umgekehrte gilt bezüglich des Fluornatriums. Nach A. Harden⁵¹⁾ ist bei der Zymasewirkung ein Koenzym beteiligt, und zwar in der Weise, daß bei völliger Abwesenheit desselben die Zymase ihre zuckerspaltende Kraft gänzlich verliert. Das Koenzym, das natürlich einen Bestandteil des Preßsaftes bilden muß, ist kochbeständig, sehr widerstandsfähig oder unangreifbar für die Endotryptase und dialysierbar, so daß es dem Verf. möglich war, Zymase und Koenzym durch Dialyse so völlig zu trennen, daß weder Dialysat, noch Dialysierrückstand für sich allein Gärwirkung hervorbrachte, dieselbe trat aber beim Mischen beider Flüssigkeiten in der ursprünglichen Stärke wieder ein. E. Buchner und W. Antoni⁵²⁾ wollen diesen die Zymasewirkung begünstigenden Einfluß eines Zusatzes von gekochtem Hefensaft auf die Wirkung der Phosphate und eventuell der organischen Phosphorverbindungen des Saftes zurückführen, so daß die Annahme der Existenz eines Koenzyms nicht erforderlich sei. Demgegenüber behaupten A. Harden und W. Young⁵³⁾, daß zwischen der begünstigenden Wirkung durch Phosphate und derjenigen durch gekochten Preßsaft insofern ein Unterschied besteht, als letztere von längerer Dauer ist. Übrigens scheint der Phosphor der Phosphate dabei in eine durch Magnesialösung nicht mehr fällbare Form übergeführt zu werden.

Die bei der zymatischen Zuckerspaltung als Intermediärprodukt auftretende Milchsäure ist nach E. Buchner und J. Meisenheimer⁵⁴⁾ optisch inaktiv, Verf. nehmen an, daß Methylglyoxal $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$, als Zwischenprodukt zur Milchsäure sich bildet. Das milchsäurebildende Enzym bezeichnen Verf. als Laktacidase, dasjenige, welches diese Säure weiter zu Alkohol und Kohlensäure spaltet, als Zymase. Die regelmäßig bei der Preßsaftgärung auftretende Essigsäure soll durch ein Enzym, Glukoacetase, gebildet werden. Verf. haben aus Glukose durch Spaltung mit Ätzkali Milchsäure, durch Destillation von Invertzucker mit Ätznatron Alkohol erhalten. Calciumlaktat liefert bei der Destillation mit Ätzkalk neben Äthylalkohol auch Isopropylalkohol. Auch E. Erlenmeyer jun.⁵⁵⁾ ist der Ansicht, daß die Milchsäurebildung über Methylglyoxal geht, er gibt folgendes Zerfallschema:



Einen Beitrag zur Kenntnis der Dynamik der Zymasegärung gibt H. Eu-

ler⁵⁶⁾. Er findet Buchners Angaben bestätigt, daß die Geschwindigkeit der Zuckerzersetzung mit steigender Zuckerkonzentration abnimmt. Bei stark gärkräftigen Säften scheint die Gärgeschwindigkeit der Preßsaftkonzentration proportional zu sein, demnach hat die Schütz-Borissowsche Regel für Zymase keine Gültigkeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist der Quadratwurzel aus der Enzymkonzentration.

W. J. Palladin⁵⁷⁾ hat den Gaswechselkoeffizienten

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$$

bei *Saccharomyces cerevisiae*, *S. membranaefaciens*, *Schizosaccharomyces Pombe* und käuflichem Zymin (Acetondauerhefe) bestimmt auf Glukose, Fruktose, Maltose und Saccharose — auf diesen Stoffen beträgt er 60—78 —, ferner auf Wasser, Glycerin, Mannit, Laktose — infolge eintretender Selbstgärung ist er auch auf diesen Stoffen größer als eins, Acetonpräparate von *S. cerevisiae* und *Pombe* geben, wenn die Hefen auf gärfähigen Zuckern gezüchtet wurden, sehr hohe Koeffizienten; dagegen, wenn sie auf gärunfähigen Stoffen gezüchtet wurden, infolge fehlender Zymase selbst auf Glukose Koeffizienten kleiner als 1.

W. Issajew⁵⁸⁾ hat seine Arbeiten über die Hefenkatalase fortgesetzt und den Einfluß, hemmenden oder günstigen, einer Reihe verschiedener Stoffe, Salze, Basen, Säuren, Jod, auf dieses Enzym untersucht. Neu aufgefunden wurde von Th. A. Henry und S. J. M. Auld⁵⁹⁾ ein dem Emulsin entsprechendes Enzym in der Hefe, wenigstens spaltet Hefe sowohl wie Hefepreßsaft eine Anzahl Glukoside, und zwar dieselben, welche auch Emulsin zu spalten vermag.

Erfolgreiche Versuche über enzymatische Essigsäurebildung mit Daueressigbakterien sind von F. Rothenbach und L. Eberlein⁶⁰⁾ einerseits und E. Buchner und R. Gaunt⁶¹⁾ andererseits angestellt worden. Aus der ersteren Arbeit interessiert die Beobachtung, daß die Essigbakterien bereits beim Zerreiben mit Sand und Kieselgur eine gewisse Menge Essigsäure in Freiheit setzen, in der letzteren Arbeit ist besonders die Beobachtung wichtig, daß das oxydierende Enzym auch auf Propylalkohol wirken kann, daraus Propionsäure bildend.

Die Essigsäurebildung bei der alkoholischen Gärung ist nach R. Reisch⁶²⁾ ein mit dem Lebensprozeß der Hefe in Zusammenhang stehender Prozeß. Nur gärende Hefe erzeugt Essigsäure, die Bildung hört auf, sobald die Hälfte des vorhandenen Zuckers vergoren ist. Zusatz von Alkohol vor der Gärung ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Essigsäurebildung, dagegen schädigt vorheriger Essigsäurezusatz. Die

⁵⁶⁾ Z. physikal. Chem. **44**, 53 (1905).

⁵⁷⁾ Centralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. II, **13**, 353 (1904).

⁵⁸⁾ Z. physiol. Chem. **44**, 546 (1905).

⁵⁹⁾ Proc. royal. Soc. **76**, 568 (1905).

⁶⁰⁾ Essig-Ind. **9**, 233 (1905).

⁶¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei **22**, 709 (1905).

⁶²⁾ Centralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. II, **14**, 572 (1905).

⁵¹⁾ Journ. of the Inst. of Brew. 1905 (nach Wochenschr. f. Brauerei **22**, 712 [1905]).

⁵²⁾ Z. physiol. Chem. **46**, 136 (1905).

⁵³⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 189 (1905).

⁵⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 620 (1905).

⁵⁵⁾ J. prakt. Chem. **71**, 382 (1905).

Beobachtung von E. Buchner und J. Meisenheimer⁶³⁾, daß die Essigsäurebildung durch Preßsaft eine stärkere sei wie durch lebende Hefe, deutet Verf. so, daß bei Preßsaft die regulatorische Tätigkeit des Organismus fehle.

Einige erwähnenswerte Arbeiten betreffen den industriellen Gärungsvorgang. So haben Untersuchungen von W. Henneberg und H. Stiegeler⁶⁴⁾ ergeben, daß sich Ameisensäure mit Vorteil als Antiseptikum in der Brennerei verwerten läßt. Von besonderem Wert ist dabei, daß die Säure außer ihren antiseptischen Eigenschaften auch anregende auf die Hefetätigkeit und konservierende auf die Malzdiastase besitzt. J. Effront⁶⁵⁾ benutzt den Zusatz von Kolophonlösungen zu den Maischen, um reine Gärungen zu erzielen. Das Kolophon scheidet sich in feinen Flocken aus und reißt dabei die in der Maische schwebenden Bakterien zu Boden, sie dadurch unschädlich machend. Nach E. Pozzi-Escot⁶⁶⁾ lassen sich auch Kupfersalze, speziell Kupfersulfat, als Brennerei-antiseptika benutzen, da sie für Hefe noch in Dosen unschädlich sind, in denen sie für andere Organismen, z. B. Milch- und Buttersäurepilze, starke Gifte sind. Über den Einfluß von Formaldehyd auf die Vermehrungs- und Gärungsenergie sowie auf das Inversionsvermögen verschiedener Heferasen handelt eine Arbeit von J. Hirsch⁶⁷⁾. Sehr geringe Formalinmengen wirken auf die Vermehrungsenergie anregend, durch größere Mengen Aldehyd wurde zuerst Hefe Saaz und Saccharomyces ellipsoideus abgetötet, dann folgen S. pastorianus III, weiter Hefe Froberg und Logos. Das Gärungsmaximum wurde erst bei Aldehydmengen erreicht, welche die Vermehrungsenergie bereits stark geschwächt hatten. Rohrzuckerinversion trat auch nach dem Abtöten der Zellen noch ein.

H. Lange und E. Lühder⁶⁸⁾ haben die Stickstoffbilanz in der Preßhefefabrikation durch Versuche im Großen ermittelt. Zur Hefebildung wird ausschließlich löslicher Stickstoff der Maische nutzbar gemacht, die Ausnutzung ist aber eine sehr mangelhafte, sie betrug in einem Fall 32,4%, im anderen 37,8% des vorhanden gewesenen löslichen Stickstoffs.

Über die Vorgänge in den Schnell-essigbildnern berichtet eine Arbeit von F. Rothenbach⁶⁹⁾. Die Aldehydbildung ist nur sehr gering, in etwas größeren Mengen entsteht ein nicht näher charakterisierter Ester. Zur Vermeidung von zu weitgehender Oxydation darf die Luftzufuhr nicht zu groß und der Alkoholgehalt der Maischen nicht zu gering sein. Die Extraktkonzentration des ablaufenden Essigs wird durch Absorptionsercheinungen durch die Essigspäne beeinflusst in der Weise, daß der anfänglich ablaufende Essig extraktärmer ist wie die späteren Partien.

Was Gärungsnebenprodukte anbelangt, so ist über wichtige Fuselölarbeiten zu berichten. Zunächst vervollständigt O. Emmeling⁷⁰⁾ seine früheren Angaben⁷¹⁾ über die Zusammensetzung des aus Melasse erhaltenen Öles, das übrigens auch erhebliche Mengen Äthylalkohol enthält, und über die Eigenschaften des Fuselölbildners. H. Pringsheim⁷²⁾ hat aus amerikanischen Kartoffeln einen Stäbchenbazillus isoliert, der sterilisierte Kartoffeln unter Entwicklung von Kohlensäure, Wasser und Bildung von Amylalkohol vergärt. Wenn nach diesen und auch früheren Arbeiten nun unzweifelhaft feststeht, daß Bakterien imstande sind, Fuselalkohole zu bilden, so bieten diese Arbeiten doch noch keine Erklärung für die Bildung des Fuselöls bei der alkoholischen Gärung, bei der ja auch bei völliger Reinheit der Hefe Fuselöl entsteht. Diese Frage scheint durch eine sehr interessante Arbeit von F. Ehrlich⁷³⁾ nun endlich befriedigend beantwortet zu sein, der gezeigt hat, daß das Ausgangsmaterial für die Bildung der höheren Alkohole nicht die Kohlehydrate, sondern die Aminosäuren sind, aus denen Kohlensäure abgespalten und die Amidgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. So entsteht der Isoamylalkohol aus Leucin, der d-Amylalkohol aus Isoleucin, während die Glutaminsäure n-Propylalkohol liefern kann.

Die häufig beobachtete Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe ist nach H. Will⁷⁴⁾ eine normale Begleiterscheinung bei der Vergärung von Bierwürze. Die Steigerung in der Bildung zu so großen Mengen, daß sie unangenehm empfunden werden, kann infolge von Schwächung der Hefe, Änderung ihres Charakters, Eintritt eines krankhaften Zustandes, eintreten. Anscheinend wirkt Gipszusatz zu den Würzen anregend auf die Schwefelwasserstoffbildung.

V. Gärungserzeugnisse: Bier, Alkohol, Essig.

In ausführlichem Gutachten berichtet M. Delbrück⁷⁵⁾ in Gemeinschaft mit F. Schoenfeld und K. Fehrmann über die Prüfung des Nathanschen Bierherstellungsverfahrens⁷⁶⁾. Danach kann die Aufgabe des Verfahrens, durch Schnellgärung unter Vermeidung der Lagerung ein konkurrenz- und verkaufsfähiges Bier vom norddeutschen Lagerbiertypus zu erzeugen, als in der Hauptsache gelöst betrachtet werden.

Beiträge zu der bereits im Vorjahr lebhaft erörterten Frage des Einflusses von Metallen auf Bier⁷⁷⁾ geben Arbeiten von F. Schoenfeld⁷⁸⁾, nach dessen Beobachtungen Aluminium für sich allein sehr indifferent gegen Bier ist, dagegen in Berührung mit anderen Metallen, z. B. Kupfer, Veranlassung zu starken Metall-

⁶³⁾ Berl. Berichte **37**, 417 (1904) und **38**, 620 (1905).

⁶⁴⁾ Z. f. Spiritusind. **28**, 341 (1905).

⁶⁵⁾ Moniteur Scient. **19**, 721 (1905).

⁶⁶⁾ Bll. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**, 662 (1905).

⁶⁷⁾ Allg. Z. f. Bierbrauerei 1905, Augustheft.

⁶⁸⁾ Brennereiztg. **22**, 3797 (1905).

⁶⁹⁾ Essig-Ind. **9**, 217 (1905).

⁷⁰⁾ Berl. Berichte **38**, 953 (1905).

⁷¹⁾ Diese Z. **18**, 613 (1905).

⁷²⁾ Berl. Berichte **38**, 486 (1905).

⁷³⁾ Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1905, 539.

⁷⁴⁾ Z. ges. Brauwes. **28**, 285 (1905).

⁷⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei **22**, 589 (1905).

⁷⁶⁾ Diese Z. **17**, 49 (1904).

⁷⁷⁾ Diese Z. **18**, 613 (1905).

⁷⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei **22**, 79 (1905).

trübungen gibt, und von J. Brand⁷⁹⁾, der über die große Angreifbarkeit von Zink und Eisen durch Bier berichtet.

Die in der Fachliteratur enthaltenen Angaben für Bierschwand bei der Gärung und Lagerung sind nach Messungen von F. Schoenfeld⁸⁰⁾ erheblich zu hoch, der Verlust bei der Gärung betrug im Durchschnitt 1,05%, bei der Lagerung 1,6%. Eine vergleichende, mit zahlreichen Tabellen versehene Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse einer großen Anzahl Biere hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Vergärung, beobachteten Trübungen, Haltbarkeit, Zusatz von künstlichen Süßstoffen und Konservierungsmitteln gibt H. Keil⁸¹⁾.

Das bereits bekannte und auch gelegentlich angewendete Verfahren, Bier oder Wein durch Ausfrieren zu konzentrieren, hat E. Monti⁸²⁾ dahin abgeändert, daß er die zwischen den ausgeschiedenen Eiskristallen haftende, nicht freiwillig abfließende konz. Lösung durch noch nicht ausgefrorene Lösung der gleichen Art, die nahe an den Gefrierpunkt abgekühlt ist, verdrängt und die abfließenden Flüssigkeiten fraktioniert aufängt.

Nach W. Windisch⁸³⁾ werden die Werte für Schwefelsäure in den Aschen von Malz, Würze, Bier erheblich zu niedrig gefunden, wenn die Veraschung ohne Zusatz einer Base wie Soda oder Baryumhydrat vorgenommen wird, weil bei den in diesen Aschen stets vorhandenen sauren Phosphaten ein Verlust an Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff eintritt, verursacht durch Einwirkung der Phosphate auf die aus den Sulfaten durch Reduktion entstandenen Sulfide.

Zurrefraktometrischen Bieranalyse gibt G. Barth⁸⁴⁾ Formeln zur Berechnung des Extrakt- und Alkoholgehaltes aus spez. Gew. und Refraktion des Bieres, E. Ackermann und A. Steinmann⁸⁵⁾ eine Tabelle zur Ermittlung des Alkoholgehaltes. Für die Bestimmung von Fluorim Bier ist nach F. P. Treadwell und A. A. Koch⁸⁶⁾ das Verfahren von Penfield geeignet, nach welchem das Fluor als Siliciumfluorid ausgetrieben und in mit Chlorkalium gesättigtem 50%igem Alkohol aufgefangen wird. Man titriert den in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoff. Der Nachweis von Saccharin im Bier läßt sich nach E. v. Mahler⁸⁷⁾ dadurch führen, daß man den Rückstand vom Ätherauszug mit Natrium schmilzt und das bei Gegenwart von Saccharin entstandene Sulfid mit Nitroprussidnatrium nachweist.

Für Herstellung alkoholfreier Biere sind eine Reihe von Patenten erteilt worden, Wahl und Henius⁸⁸⁾ und H. Linzel

und C. Bischoff⁸⁹⁾ vergären mit Hefe und vertreiben durch Abdestillieren den entstandenen Alkohol, C. Brünnecke⁹⁰⁾ und K. Scholvien⁹¹⁾ benutzen Organismen, welche keinen Alkohol bilden oder entstandenen wieder verzehren, zur Vergärung, ersterer *Saccharomyces membranaefaciens* und *Mycoderma cerevisiae*, letzterer Pilze der Gattung *Citromyces*.

Über Leistungen, beobachtet an neueren Maischedestillierapparaten, berichtet W. Goslich⁹²⁾. Auf 100 kg Maische werden verbraucht zwischen 19,4 und 23,71 kg Dampf und 50,53—72,73 kg Kühlwasser. Der erhaltene Spiritus zeigte einen Alkoholgehalt zwischen 87,67 und 91,70 Gew.-%, und die stündliche Leistungsfähigkeit betrug 1045,44—1404,0 kg Maische.

Behufs Verwertung der Nebenprodukte der Brennerei auf feuchtem Wege will L. Rivière⁹³⁾ das Kali der Schlempe durch Kieselfluorwasserstoffsäure ausfällen, nachdem vorher das Ammoniak durch Ätzkalk oder Magnesia ausgetrieben und gewonnen worden ist. Die mit Kieselfluorwasserstoffsäure behandelte Schlempe kann durch Alkohol vom größten Teil der organischen Bestandteile befreit und auf Rohglycerin verarbeitet werden. Das gewonnene Kieselfluorkalium soll durch weitere Verarbeitung in Kaliumcarbonat unter Wiedergewinnung der Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt werden. Die Wirtschaftlichkeit all dieser Prozesse erscheint zum mindesten recht fraglich.

Völlig reinen Alkohol stellt L. W. Winkler⁹⁴⁾ dar, indem er aus hochprozentigem Weingeist vorhandenen Aldehyd durch Behandeln mit Silberoxyd und Alkali entfernt und die völlige Entwässerung durch metallisches Calcium bewirkt. G. Heinzelmann⁹⁵⁾ hat in Fortsetzung seiner Versuche⁹⁶⁾ über die Korrosion von Metallen durch denaturierten Spiritus feststellen können, daß diese unerwünschte Wirkung in Hauptsache dem Denaturierungsholzgeist zuzuschreiben ist infolge eines Gehaltes desselben an Säuren und Estern. Durch geeignete Behandlung mit Natronlauge lassen sich diese Stoffe entfernen, und damit verliert der Holzgeist seine korrodierenden Eigenschaften. Nach L. Mathieu⁹⁷⁾ findet in alkoholhaltigen Flüssigkeiten bei einfacher Berührung mit Luft eine partielle Aldehydbildung statt, die erheblich beschleunigt wird, wenn die Flüssigkeit oxydable Stoffe, wie schweflige Säure, Ferro- oder Manganverbindungen enthält. Ebenso begünstigt Sonnenlicht die Oxydation. Diese Beobachtungen haben Bedeutung bei der gesetzlichen Festlegung von Grenzzahlen für den Aldehydgehalt bei Weinen und Spirituosen. Zur Gewinnung guten Trink-

⁷⁹⁾ D. R. P. 160 497.

⁸⁰⁾ D. R. P. 162 486.

⁸¹⁾ D. R. P. 162 622.

⁸²⁾ Z. f. Spiritusind. 28, 181 (1905).

⁸³⁾ Bll. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 23, 248 (1905).

⁸⁴⁾ Berl. Berichte 38, 3612 (1905).

⁸⁵⁾ Z. f. Spiritusind. 28, 368 (1905).

⁸⁶⁾ Diese Z. 18, 614 (1905).

⁸⁷⁾ Bll. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 22, 1283 (1905).

⁷⁹⁾ Z. ges. Brauwes. 28, 237 (1905).

⁸⁰⁾ Wochenschr. f. Brauerei 22, 407 (1905).

⁸¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 22, 343 (1905).

⁸²⁾ D. R. P. 163 101.

⁸³⁾ Wochenschr. f. Brauerei 22, 17 (1905).

⁸⁴⁾ Z. ges. Brauwes. 28, 303 (1905).

⁸⁵⁾ Z. ges. Brauwes. 28, 259 (1905).

⁸⁶⁾ Z. anal. Chem. 43, 469 (1904).

⁸⁷⁾ Chem.-Ztg. 29, 32 (1905).

⁸⁸⁾ D. R. P. 160 496

branntweins aus Birnen macht K. Windisch⁹⁸⁾ entsprechende Vorschläge.

X. Rocques⁹⁹⁾ gibt die Analysen von 22 Proben Branntweins aus Charentewinen des Jahres 1904. Die von ihm gefundenen extremen Werte, bezogen auf 100 l reinen Alkohol sind: Säuren 10,0—27,7 g, Aldehyde 3,8—33,5 g, Ester 65,9—213,0 g, höhere Alkohole 115,0—292,4 g, Furfurol 0,3—4,4 g. E. Beckmann¹⁰⁰⁾ gibt vereinfachte Vorschriften zur Ausführung seiner Nitritmethode zur Bestimmung des Fuselgehaltes in alkoholischen Flüssigkeiten. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in wässrigen Lösungen kann man nach R. Gaunt¹⁰¹⁾ die Ermittlung der Gefrierpunktniedrigung benutzen. Da diese Erniedrigung aber nur bis ca. 7 Gew.-% Alkohol annähernd einfach der Konzentration proportional ist, besitzt die Methode eine beschränkte Anwendungsfähigkeit.

S. F. Ball¹⁰²⁾ und R. Peters¹⁰³⁾ geben Methoden an zur Bestimmung des Äthylalkoholgehaltes in Fuselölen.

In Tresteressigen findet sich nach Pastureau¹⁰⁴⁾ Acetylmethylcarbinol. Die Verbindung wird durch Bakterien der Gattung *Tartaricus* aus den Kohlehydraten gebildet.

Bei der Extraktbestimmung in Weinessig ist es nach P. Köpke¹⁰⁵⁾ nötig, nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad und Trocknen im Trockenschrank den Rückstand zur völligen Entfernung der Essigsäure nochmals mit Wasser anzufeuchten und nochmals zu trocknen. A. Froehner¹⁰⁶⁾ teilt die Analysen von Wein und daraus erhaltenem Essig mit. Infolge von Verdunstung haben Extrakt und Asche etwas zugenommen, indes nicht so erheblich, daß man nicht zur Beurteilung des Weinessigs die für Wein geltenden Werte zugrunde legen könnte. Milchsäure scheint ein normaler Bestandteil von Weinessig zu sein. Den Glyceringehalt des Weinessigs als Unterscheidungsmerkmal von Spritessig zu betrachten, ist nach W. Fresenius¹⁰⁷⁾ nicht zulässig, da die Frage der Erhaltung des Glycerins, das in den Maischen in die Essig-Fabrikation eingeführt wird, noch keineswegs völlig geklärt ist. Auch für den Gehalt an Weinsäure oder Phosphorsäure lassen sich nach Möslinger¹⁰⁸⁾ keine bestimmten ziffermäßigen Mindestanforderungen stellen.

⁹⁸⁾ Z. f. Spiritusind. **28**, 87 (1905).

⁹⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 511 (1905).

¹⁰⁰⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 143 (1905).

¹⁰¹⁾ Z. anal. Chem. **44**, 106 (1905).

¹⁰²⁾ J. Soc. Chem. Ind. **24**, 18 (1905).

¹⁰³⁾ Pharm. Centralh. **46**, 563 (1905).

¹⁰⁴⁾ J. Pharm. Chim. **21**, 593 (1905).

¹⁰⁵⁾ Pharm. Centralh. **46**, 84 (1905).

¹⁰⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **9**, 361 (1905).

¹⁰⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 121 (1905).

¹⁰⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **10**, 125 (1905).

Anwendung von elektrolytischem Chlor bei der Textilbleiche.¹⁾

Nach H. S. DUCKWORTH.

(J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1157 1160.)

Man unterscheidet zwei Systeme bei der Elektrolyse von Chlornatriumlösung zwecks Bereitung von Chlor, die von der Benutzung oder Nichtverwendung eines Diaphragmas zwischen den Elektroden abhängig sind. Mit Diaphragma erreicht man eine Trennung von NaOH und Cl, im anderen Falle findet Vereinigung zu NaOCl statt. Die Kostspieligkeit der Anlagen hat bis jetzt eine erfolgreiche Anwendung in der Praxis kaum ermöglicht. Von amerikanischen Chemikern wurden hauptsächlich Versuche gemacht, eine Diaphragmazelle herzustellen, aus welcher das Chlor in Kalkmilch übergeführt wird, um eine mit der gewöhnlichen Chlorkalklösung konkurrenzfähige Bleichflüssigkeit zu erhalten. Dem in der letzteren enthaltenen Chlor wird eine größere Wirksamkeit als Vorteil, im Gegensatz zu dem der Chlorkalklösung, zugeschrieben.

Der Haas-Öttelsche Apparat, welcher im nachfolgenden beschrieben werden soll, bewährte sich bis jetzt in 3 Jahren in der Druckerei der Cocheco Manufacturing Co., ohne daß Reparaturen erforderlich waren. Derselbe besteht aus einem aus Asphalt hergestellten Zersetzungsgefäß, welches in einem wasserdichten Bassin aufgestellt ist. Dieses ist isoliert, um Verluste an Strom zu vermeiden. Die Elektrodenanordnung beruht auf dem sogenannten Doppelpolssystem. An jedem Ende des Apparats befindet sich ein Pol, zwischen beiden liegt eine Anzahl Zwischenelektroden, welche nur beim Passieren des Stromes miteinander in Verbindung stehen. Die Endelektroden sind aus Kohle gefertigt und reichen bis auf den Boden der Zelle. Die Zwischenelektroden besitzen nur etwa die Hälfte der Stärke und teilen den Apparat in zahlreiche Zellen. Diese Elektroden ruhen auf einer nichtleitenden Platte und tragen eine solche, welche die Flüssigkeit überragt, auch oberhalb. Die Elektroden sind mit Kochsalzlösung bedeckt, ein Chlorgeruch ist nicht bemerkbar bei der Arbeit des Apparats. Die separaten Zellen haben keine Verbindung miteinander, sie stehen jedoch durch eine obere und untere Öffnung mit der Salzlösung des Bassins in Kommunikation. Dieses ist so weit angefüllt, daß die Salzlösung mit der oberen Öffnung jeder Zelle gleichsteht. Sobald der Strom geschlossen ist, entsteht eine kräftige Wasserstoffentwicklung, welche einen Druck veranlaßt, der den Ausfluß von Kochsalzlösung in das Bassin durch die obere Öffnung bewerkstelligt, während durch die untere Öffnung Kochsalzlösung nachdringt. Unter diesen Umständen entsteht eine fortgesetzte Zirkulation. Für den Gebrauch wird der Apparat mit Salzlösung gefüllt und der Kontakt hergestellt. Ein Thermometer zeigt die Temperatur an, welche 28° nicht übersteigen soll. Dieselbe läßt sich zweckmäßig mit Bleischlangen regulieren, die von Bleichhauswasser durchflossen werden. Nach jeder Füllung wird der Strom in entgegengesetzter Richtung durch den Apparat geschickt, um die Kohleplatten

¹⁾ Nach dem englischen Original übersetzt.