

Ammoniak nie nachweisen in nitrosen Kammersäuren, daß ich im Jahre 1904<sup>35)</sup> nochmals hervorhob, daß man es nur in solchen Kammern finde, wo die Kammersäure nitrosetfrei und mit deutlichem Gehalt an schwefliger Säure niederfällt; er behandelt mich eben wie Mephisto den Faust: Du mußt es dreimal sagen! So will ich denn zum dritten Male erklären, daß Ammoniak durch salpetrige Säure in schwefelsaurer Lösung zerstört wird und damit in Stickstoff übergeht, daß also ein Nachweis des Ammoniaks, selbst wenn es wirklich „allenthalben und in erheblichen Mengen“ entstünde, ausgeschlossen wäre, außer da, wo die Säure sich mit erheblichem  $\text{SO}_2$ -Gehalt niederschlägt. Da aber findet man es nicht, wie Lunge und Berl sagen, „einmal (möglicherweise auch sonst ganz ausnahmsweise)“, sondern nach vielen Mitteilungen, die mir von den verschiedensten Seiten zugegangen sind, geradezu immer. Ich hatte sogar Gelegenheit, die Säure aus einem System der Kunheimschen Fabrik in Niederschönweide bei Berlin zu untersuchen, das aus vier hintereinander geschalteten, gleich großen Kammern bestand. Die Säure aus den beiden ersten Kammern war nicht nitros, sondern schweflig; und richtig enthielten beide Ammoniak; die erste, welche mehr schweflige Säure führte, als die zweite, enthielt auch mehr Ammoniak.

Mit den Ammoniakmengen aber, die im Kammerprozeß entstehen, verhält es sich genau so, wie mit denen des Stickoxyduls; der Kammerprozeß wird nun einmal aus Sparsamkeitsrücksichten so geführt, daß die Stickstoffverluste möglichst klein ausfallen; es ist und bleibt also unbillig, mir, der ich von meinem Standpunkte aus die Ammoniakbildung in der Bleikammer vorhergesagt und dann durch Nachsuchen bestätigt gefunden habe, dann entgegen zu treten mit dem Argument: Wenn es wirklich entsteht, so muß auch viel davon entstehen. Stickoxydulbildung und Ammoniakbildung sind und bleiben Nebenreaktionen des Bleikammerprozesses; aber nach meiner Auffassung entwickeln sie sich als selbstverständliche Konsequenzen der Hauptreaktion. Lunge dagegen hat keine Erklärung für die Stickoxydulbildung; und die Ammoniakbildung erklärt<sup>36)</sup> er „mit der allbekannten Wirkung des naszierenden

Wasserstoffes“. Wo allerdings der herkommen soll, das sucht man in Lunge's Arbeiten vergeblich.

Damit glaube ich, Lunge und Berls Einwendungen vorläufig genügend widerlegt zu haben. Wenn sie von meiner letzten Arbeit wenigstens die Hauptsache, die Nitrosisulfosäure, stehen ließen, alles andere aber in Grund und Boden verdammt, so befinde ich mich ihnen gegenüber in noch anderer Lage, indem ich von der 38 Seiten langen Abhandlung gar nichts gelten lassen kann. Weder die analytischen Versuche mit Stickstofftetroxyd, welche mit unreiner Substanz angestellt wurden, noch die Schlüsse, welche sie aus meinen Resultaten der Oxydation des Stickoxyds durch Sauerstoff und Luft ziehen; weder ihre mathematische Entwicklung, noch ihre graphische Darstellung, weder ihre abfällige Beurteilung meiner Theorie, noch die Begründung ihrer eigenen neuen können einer strengen Kritik standhalten. Sie meinen wieder, was Lunge schon früher betonte, der Bleikammerprozeß sei nun einmal nicht einfach, sondern die Zahl der Reaktionen zwischen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_2$  sei wahrscheinlich noch größer als schon von ihnen aufgezählt. Die Komplikation liege unbedingt in der Natur des Falles, und man könne keinen größeren Fehler begehen, als alles in das Prokrustesbett eines einzigen Vorganges einzwängen zu wollen.

Allein Prokrustes hatte noch ein anderes Bett, ein sehr großes für kleine Leute, die er so lange breit schlug, bis sie das große Bett ausfüllten. Mich dünkt, dieses Verfahren ist gerade so verwerflich wie das andere; und wenn Lunge und Berl mich mit dem Prokrustes vergleichen, der eine komplizierte Sache mit einer einfachen kleinen Formel umfassen will (was ich mir gern gefallen lasse), so muß ich ihnen dafür den Vorwurf machen, daß sie eine an sich ganz einfache und leicht verständliche Sache so lange breit schlagen, daß sie bis zur Unkenntlichkeit — wenigstens unkenntlich für alle, die nicht Zeit und Geduld genug haben, sich eingehend mit dem Gegenstand zu befassen — entstellt ist. Die Wahrheit liegt natürlich bei keinem der beiden Vorgehen; denn sie leidet nicht, daß in irgend einer Richtung ein Zwang auf sie ausgeübt wird. Man wird aber nicht im Unklaren über sie sein, wenn man unterschreibt, was ich schon vor zwei Jahren<sup>37)</sup> sagte:

„In der Regel findet man, daß die Natur der Dinge eine größere Einfachheit besitzt, als auf den ersten Anblick erscheint. Aber man muß nach ihr suchen, sonst findet man sie nicht.“

<sup>37)</sup> Diese Z. 17, 1781 (1904).

<sup>35)</sup> Z. f. Elektrochem. 12, 600 (1906). Vollkommen mit meiner Theorie stimmt auch Hempe's Beobachtung, daß die Stickoxydulbildung stark zunimmt, sobald viel Wasser, wenn auch nur lokal, in die Kammer gelangt; denn die Zersetzlichkeit der Nitrososulfosäure und ihre Spaltung in Stickoxydul und Schwefelsäure wird bei Abwesenheit von Säure besonders groß.

<sup>36)</sup> Diese Z. 18, 63 (1905).

## Referate.

### II 14. Gärungsgewerbe.

**E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade. Zur Vergärung des Zuckers ohne Enzyme.** (Berl. Berichte 39, 4217—4231. 29./11. [10./12.] 1906. Berlin.)

Nach einer Experimentaluntersuchung von Schade sollte es gelungen sein, den Zucker auf rein chemischem Wege in die bei der alkoholischen Gärung durch die Tätigkeit der Enzyme entstehenden Endprodukte, Alkohol und Kohlensäure, zu spalten. Die Behandlung einer alkalischen Zuckerlösung mit

einem Luftstrome führte angeblich zu einem Gemenge von Ameisensäure und Acetaldehyd, während bei Einwirkung von Hydroperoxyd der letztere zu Essigsäure oxydiert werden sollte. Es gelang S c h a d e fernerhin, ein Gemenge von Acetaldehyd und Ameisensäure, bei Gegenwart von Rhodiummohr, in Alkohol (Ausbeute 60—70%) und Kohlensäure überzuführen. Der Nachweis des Acetaldehyds bzw. der Essigsäure war jedoch nicht mit Sicherheit erbracht worden. Die Nachprüfung der erstgenannten beiden Reaktionen durch die Verff. führte zu wesentlich anderen Resultaten. In beiden Fällen zeigten sich unter den endgiltigen Oxydationsprodukten Glykolsäure und r-Erythronsäure (Trioxobuttersäure), sowie vermutlich Hexonsäuren neben Ameisensäure. In den gekühlten Vorlagen wurden außer mitgerissenem Wasser nur Spuren eines aldehydartigen Körpers gefunden, welchen die Verff. als Furol ansprachen. Die nicht flüchtigen Säuren sind von S c h a d e völlig übersehen worden. Das Fehlen von Milchsäure ist dadurch zu erklären, daß die ihrem Auftreten vorhergehenden Zwischenprodukte durch die Oxydationsmittel zerstört werden. Vermutlich entsteht intermediär Glycerinaldehyd, welcher in 3 Mol. Formaldehyd zerfällt, der dann zu Ameisensäure oxydiert wird; die Ameisensäure ist somit nicht ein primäres Spaltungsprodukt, sondern Oxydationsprodukt. Dies wird auch durch gleichzeitiges Auftreten von Wasserstoff bewiesen. S c h a d e hatte das entstehende Gas für Sauerstoff gehalten, gebildet durch Selbstersetzung des Hydroperoxyds. Die geringe Menge des Wasserstoffs läßt auf zwei gleichzeitig verlaufende Reaktionen: 1.  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HCOOH} + \text{H}_2$  und 2.  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$  schließen. Es ist somit die Braunfärbung alkalischer Zuckerlösungen nicht auf eine Verharzung von Acetaldehyd zurückzuführen, sondern vermutlich auf die Bildung geringer Mengen von nicht flüchtigen, hydroxylhaltigen, leicht oxydierbaren Aldehyden, z. B. Glycerinaldehyd, womit die Beobachtung S c h a d e s, daß alkalische Zuckerlösungen bei Zusatz von Ammoniak, Natriumbisulfit oder Cyankalium farblos bleiben, im Einklang steht. Die besprochenen Zuckerzersetzen sind also lediglich Oxydationsvorgänge, welche mit der alkoholischen Gärung nicht in Parallele gestellt werden, und auch nicht Erfolge nach dieser Richtung hin liefern können.

pr.

**H. Pringsheim. Einfluß der chemischen Konstitution der Stickstoffnahrung auf die Gärfähigkeit der Hefe.** (Berl. Berichte 39, 4048—4058. 8./12. [21./10.] 1906. Göttingen.)

Verf. ist es gelungen, Hefe so zu ernähren, daß sie unter bestimmten Bedingungen in Gegenwart von Zucker und mit diesem als Kohlenstoffquelle doch nicht gärt, d. h. also entweder keine Zymase besitzt oder zu keiner Ausnutzung ihrer Zymase kommt, wobei die erste Annahme die wahrscheinlichere ist. Er kommt zu dem Satz: „Die Hefe ist imstande, ihre Leibessubstanz mit Hilfe recht verschieden konstituierter stickstoffhaltiger Substanzen aufzubauen. Zu einer Vergärung, des ihr dargebotenen Zuckers kommt diese Hefe jedoch nur dann, wenn ihr eine Stickstoffquelle geboten wird, die die Gruppe  $\text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$  enthält. Glykokoll, Alanin,

Leucin und Tyrosin sind als Stickstoffnahrung für die Zuckervergärung der Hefe geeignet. Verf. fügte noch hinzu die Vergärung einer Zuckerlösung mit Phenylamidoessigsäure, Phenylalanin und Hippursäure als Stickstoffquellen, um zu beweisen, daß die Anheftung einer Phenyl- oder Benzoylgruppe kein Hindernis für die Eignung zum Aufbau eines gärkräftigen Plasmas ist, wenn nur die  $\text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$ -Gruppe erhalten bleibt. Auch mit Harnstoff trat Gärung ein, wenn die Zucker-, Nährsalz- und Harnstoffauflösung getrennt sterilisiert wurden. Die Harnstofflösung zeigte jedoch schon allein alkalische Reaktion, während eine nicht erhitzte neutral war. Es ist daher wohl auch hier eine Abspaltung von kohlenausem Ammonium anzunehmen und das Ammoniak, welches als Stickstoffquelle der Hefe eine Sonderstellung einnimmt, wird zum Aufbau der gärkräftigen Hefezellen gedient haben. In einer Sulfanilsäure-Zuckerlösung (auch Traubenzucker) entwickelte sich Hefe Logos, Froberg, Saaz und eine Weinhefe ohne Gasentbindung. Beim Abimpfen in Most trat in der gewöhnlichen Zeit Gärung ein. Wurde der Lösung eine andere Stickstoffquelle zugeführt, so war Gärung in der zu erwartenden Zeit zu beobachten. Verf. prüfte u. a. noch Metanilsäure, Naphthionsäure, Benzamid. Immer trat in Gegenwart von Ovos (Hefenextrakt) Gärung, ohne Ovos schwache Hefenentwicklung ohne sichtbare Gärung ein. Die Anzahl der vorhandenen Hefezellen konnte nicht für das Ausbleiben einer wenigstens teilweisen Zuckervergärung, bei der Ernährung mit der Stickstoffquelle ohne  $\text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$ -Gruppe, ausschlaggebend sein.

H. Will.

**F. Schönfeld und W. Kommel. Die Heferasen D und K der Versuchs- und Lehrbrauerei in Berlin.** Mit einer Tafel. (Wochenschr. f. Brauerei 23, 523—527, 549—552, 565—568, 577—580. 6./10. 1906. Berlin.)

Die Versuche mit den beiden dem Typus Froberg angehörenden untergärigen Hefen ergaben neben deutlichen Verschiedenheiten auch verhältnismäßig zahlreiche Übereinstimmungen in ihrem morphologischen Verhalten. Der Eiweißgehalt ist bei Hefe K durchweg höher als bei Hefe D, dasselbe ist beim Aschen- und Phosphorsäuregehalt der Fall. Die Hefe K besitzt ein höheres sepsz. Gew. als D. Der Wassergehalt der gepreßten Hefen ist gleich und beträgt wenig über 70%. Hefe K ist weniger lagerfest wie D, sowohl bei kalten Temperaturen als bei wärmeren. Die Hefe K (Bottichhefe) besitzt eine bedeutend höhere Triebkraft wie Hefe D; ebenso die Gelägerhefe. Die Triebkraft der Gelägerhefen beträgt nur etwa  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$  der Triebkraft der Bottichhefen. Bei beiden Hefen wird die größte Triebkraft bei 35° entwickelt. Die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Stadien der Gärung entnommenen Hefen gegen höhere Temperaturen ist bei Hefe K geringer, ebenso die Gärfähigkeit in Würze bei hohen Temperaturen. Mit steigender Temperatur von 30° an wird die Gärfähigkeit der Hefe K in viel stärkerem Maße geschwächt als bei D. Die Kahmhautgeneration von Hefe K ist imstande, mehr Kohlehydrate zu vergären als die Bodensatzhefe. Im Brauereibetrieb vergärt Hefe K im Bottich

etwa um 10% höher als D, auch gärt Hefe K schnell an und gibt etwas hellere Bierfarbe. Die Stärke der Nachgärung auf dem Lagerfaß beeinflussen die Hefen dementsprechend in verschiedener Weise, auf die Farbe und den Geschmack des Bieres üben sie einen verschiedenen Einfluß aus. Dagegen sind die Hefen ohne Wirkung auf den Grad der Schaumhaltigkeit und die Kälteempfindlichkeit. Die Endvergärung ist bei beiden Hefen die gleiche. *H. Will.*

**W. A. P. Moncure, R. J. Davidson und W. B. Ellet.**  
**Der Einfluß ausgewählter Hefen auf die Gärung.**  
(Bll. 160, Virginia Agric. Exp. Station, Depts.  
of Mycology and Chemistry.)

Das Bulletin bespricht in allgemeiner Weise die Gärungserscheinungen und die Ursachen der chemischen Veränderungen bei der Umwandlung eines Fruchtsaftes in ein alkoholisches Getränk. Daran schließt sich ein Bericht über 34 experimentelle Untersuchungen darüber, bis zu welchem Grade die Gärung durch Verwendung ausgewählter Hefen beeinflusst werden kann, deren Ergebnisse folgendermaßen zusammengefaßt werden: 1. Die natürliche Gärung kann ein gutes Resultat liefern oder auch nicht, da man wohl die Schnelligkeit der Gärung durch Regelung der Temperatur beschränken und unnötige Verunreinigungen verhindern kann, sonst aber absolut keine Kontrolle über die Qualität des vergorenen Zyders besitzt. 2. Das vorherrschende Ferment bestimmt die Qualität eines vergorenen Zyders. Die Hefen besitzen verschiedene Charaktereigenschaften und bringen Zyder von bestimmten Charaktereigenschaften hervor. 3. Die Hefen lassen sich isolieren und die Charaktereigenschaften jeder reinen Hefeart lassen sich bestimmen. Die Charaktereigenschaften einer für einen bestimmten Zweck am besten geeigneten Hefeart lassen sich auf den Zyder durch Zusetzung dieser Hefe zu dem frisch hergestellten Most übertragen. 4. Die dafür erforderliche Menge beträgt 1 Teil Hefenkultur zu 400 Teilen Zyder. Den Schluß der Abhandlung bildet eine Beschreibung der wichtigeren Hefekulturen aus der 74 Arten umfassenden Sammlung der Station.

*D.*

**F. Ehrlich. Zur Frage der Fuselölbildung der Hefe.**  
(Berl. Berichte 39, 4072—4075. 8./12. [13./11.] 1906. Berlin.)

Zur weiteren Klärung der Frage benutzte Verf. frisch hergestelltes Zymin; es wurde jedoch weder bei der Vergärung von Zucker allein, noch auf Zusatz von Leucin die Bildung von Fuselöl beobachtet. Außerdem war in keinem Fall das Leucin angegriffen. 25 g Zucker, in 75 g Wasser gelöst und mit 25 g Zymin angesetzt, gaben nach achttägiger Gärung bei Zimmertemperatur ein Destillat, aus dem sich mit Kaliumcarbonat ein eigentümlich schwach basisch riechender Alkohol abscheiden ließ, der jedoch bei der Rektifikation bei 77° und 78° übergang und nicht die Spur eines Fuselgeruches zeigte. Fast genau die gleiche Beschaffenheit besaß Alkohol, der durch achttägiges Vergären von je 20 g Zucker in ca. 200 ccm Wasser unter Zusatz von 2 g r-Leucin mit 20 g Zymin gewonnen war. Auch bei diesen Versuchen ließ sich nicht die Spur Fuselöl nachweisen. Ferner wurden 20 g Zucker, in ca. 200 ccm Wasser gelöst, mit 20 g Zymin ohne und mit Toluolzusatz ungefähr 8 Tage lang vergoren. Das aus der Lösung wiedergewonnene Leucin war

in wässriger und salzsaurer Lösung vollständig inaktiv. Verf. möchte diesen Versuchen gleichwohl für die Frage, ob die Fuselölbildung eine rein enzymatische Reaktion ist, keine entscheidende Bedeutung beilegen, da möglicherweise die Enzyme bei der Herstellung der Dauerhefe zerstört worden sind. Nach den Versuchen von Buchner und Meisenheimer möchte Verf. annehmen, daß auch im Hefepreßsaft kein fuselölbildendes Enzym mehr vorhanden ist. *H. Will.*

**Hans Pringsheim. Über die Bildung von Fuselöl bei Acetondauerhefegärung.** (Berl. Berichte 39, 3713—3715. 10./11. [23./10.] 1906. Göttingen.)

Verf. schließt aus seinen Versuchen, daß bei der Vergärung von Rohrzucker durch Acetondauerhefe in Gegenwart und in Abwesenheit von Leucin keine faßbaren Mengen von Fuselöl gebildet werden. Es wurden 30 g Zucker in 75 ccm Wasser gelöst und mit 15 g Dauerhefe nach Zusatz von 0,141 bis 0,562 g Leucin auf 100 ccm Lösung unter Ausschluß eines Antiseptikums bei 23° vergoren. Dann wurden 50 ccm mit Dampf abgetrieben und zuerst zur Alkoholbestimmung im Pyknometer und ferner zur Fuselölbestimmung nach Beckmann verwendet. Die festgestellten Mengen Fuselöl bewegten sich zwischen 0,0054 und 0,0062 g, lagen also noch innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Bei der Vergärung der gleichen Konzentration von Leucin mit lebender Hefe fand Verf. gut meßbare Mengen von Fuselöl, welche die Fehlergrenze etwa zwanzigfach übertrafen. *H. Will.*

**Rudolf Kunz. Ist die bei der alkoholischen Hefegärung entstehende Bernsteinsäure als Spaltungsprodukt des Zuckers anzusehen?** (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 12, 641—645. 1./12. [1./11.] 1906. Wien.)

Es wurde der experimentelle Nachweis erbracht, daß bei der alkoholischen Hefengärung die Bernsteinsäure nicht aus dem Zucker gebildet wird, sondern offenbar aus der Leibessubstanz der Hefe durch einen fermentativen „autolytischen“ Vorgang entsteht. *C. Mai.*

**W. Henneberg. Einfluß von zwölf Säurearten, von Alkohol, Formaldehyd und Natronlauge auf infizierte Brennerei- und Preßhefe.** (Waschen und Reinigungsgärung der Brennerei- und Preßhefe.) (Wochenschr. f. Brauerei 23, 527—530, 546—549, 568—571, 580—584, 597—602. 6./10. 1906. Berlin.)

Die Veranlassung zu den mitgeteilten Untersuchungen gaben die zahlreichen Anfragen aus der Praxis, wie am besten die Betriebshefen zu reinigen seien, und besonders die Tatsache, daß in unseren heutigen Brennereien und Hefefabriken Bakterieninfektionen noch außerordentlich häufig Störungen hervorzurufen vermögen. Bei der Hefefabrik sind bei weitem die häufigsten Schädlinge die „wildern Milchsäurebakterien“. Die Preßhefe ist ferner sehr häufig mit *Oidium lactis*, der Kahlhefe und dem Pinselschimmel, seltener mit Essigbakterien und ganz selten mit Buttersäurepilzen infiziert. Für die Hefefabrik sind die größten Schädlinge die wildern Milchsäurebakterien und die Essigbakterien. Schädlich für die Brennerei sind nur die wildern Milchsäurebakterien. Zum Waschen der infizierten Hefe sind nur diejenigen Stoffe geeignet, die für die Bakterien beträchtlich giftiger sind als für die Hefe.

Am meisten geeignet ist Schwefelsäure, dann Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. Mäßig gut geeignet ist Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Ungeeignet ist dagegen: Flußsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Formaldehyd, Natronlauge und Alkohol. Für die Reinigungsgärung sind gut geeignet: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Milchsäure, Weinsäure und Zitronensäure; mäßig geeignet: Phosphorsäure; ungeeignet: Flußsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Formaldehyd, Natronlauge und Alkohol. Diese Angaben beziehen sich zunächst nur auf die untersuchten Verhältnisse. An Gifte gewöhnte Hefen wurden nicht untersucht.

H. Will.

**H. van Laer.** Über einige durch Borate hervorgerufene Koagulationserscheinungen (Agglutination) der Hefe. (Bll. Soc. chim. Belg. 20, 277. August 1906. Gent.)

Verf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Bei manchen Hefen tritt die Entflockung so rasch ein, daß die Bestimmung der kritischen Dosis für die Koagulation, ausgedrückt in Kubikzentimetern einer Boraxlösung, welche im Liter  $\frac{1}{30}$   $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  enthält, äußerst schwierig ist. 2. Wird die Hefe durch Hitze abgetötet, so nimmt die kritische Dosis für die Flockung zu; die dabei entstehenden Klümpchen sind um so größer, setzen sich auch um so schneller ab, je größer die Menge des angewandten Reagens ist. 3. Während der Aufbewahrung der abgetöteten Hefe unter Ausschluß von Infektion mit Mikroorganismen erleidet die Zellsubstanz allmählich Veränderungen. Es entstehen Säuren, welche der Flockung entgegenwirken und die für den Eintritt der Flockung kritische Dosis beträchtlich erhöhen. Diese entgegenwirkenden Körper finden sich insbesondere in der Flüssigkeit, welche die Zellleichen umspült. 4. Die Wirkungskraft des Borax gegenüber toter Hefe nimmt mit der Alkalinität des Mediums zu; durch steigende Zugabe von Natron kann die für die Hervorrufung der Flockung nötige Menge von Borsäure beträchtlich vermindert werden. Unterhalb einer bestimmten Dosis von Natron tritt keine mit bloßem Auge sichtbare Flockung ein; bei einer größeren Menge der Base ist die Flockung immer unvollkommen; ein Übermaß von Borsäure macht sie nicht vollkommener. Bei einer genügend großen Alkalinität vollzieht sich die Trennung vollständig unter dem Einfluß sehr geringer Mengen von Borsäure; steigert man dann die Borsäuregabe, so nimmt der Umfang des Koagulums und die Festigkeit des Absatzes zu. Sobald der erste Tropfen der Borsäure mit der alkalisch reagierenden Hefenmischung in Berührung kommt, macht sich schon eine sehr deutliche Reaktion auf die Zellen geltend, bevor noch die Flockung mit bloßem Auge sichtbar wird. Die kritische Dosis für die Koagulation zeigt also nur die Menge der Borsäure an, bei welcher das entstandene Koagulum so groß ist, daß es gesehen werden kann. 5. Eine viel schwächere Base als Natron, beispielsweise Ammoniak, wirkt in gleicher Weise; in verdünnten Lösungen, welche äquivalente Mengen der beiden Basen enthalten, ruft jedoch das Ammoniak keine sichtbare Flockung hervor, während die Wirkung des Natrons sehr deutlich hervortritt. Außerdem ist der bei Gegenwart der

schwachen Base sich bildende Absatz weniger geschlossen und weniger dicht. Die Entflockung mit verdünnten Säuren geht außerdem viel leichter vor sich.

H. Will.

**Arthur Slator.** Über Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung. (Berl. Berichte 40, 123. 26./1. 1907. [17./12. 1906].)

Verf. wendet sich gegen die von Buchner und Meisenheimer vertretene Ansicht, daß Milchsäure als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Zuckergärung aufträte. Er begründet seinen Widerspruch damit, daß nach seinen Versuchen Milchsäure durch Hefe nicht oder nur sehr langsam und unvollständig vergoren wird, und daß ferner ein Zusatz von Milchsäure zu einer gärenden Flüssigkeit die Gärungsgeschwindigkeit, anstatt sie zu erhöhen, etwas verringert. Nach Verfs. Ansicht müßte ein etwa auftretendes Zwischenprodukt mindestens ebenso schnell wie Glucose vergoren werden, und es müßte weiter bei Zugabe zu einer gärenden Flüssigkeit schnell verschwinden. Ein solches Produkt würde sich voraussichtlich schwer isolieren lassen.

(Anm. des Referenten: In der Abhandlung kommt das Wort „Autogärung“ vor. Es liegt wohl absolut keine Veranlassung vor, den üblichen Ausdruck „Selbstgärung“ durch ein so wenig glücklich gewähltes Wort zu ersetzen.)

Mohr.

**René Duchemin.** Studie über die Qualität der zur Denaturierung bestimmten Alkohole. (Rev. gén. chim. pure et appl. 9, 439 [1906].)

Bezüglich der Verwendung von denaturiertem Alkohol für motorische Zwecke schließt Verf. aus Arbeiten von Sorel, Sabatier und Sanderens, Trillat und anderen, daß an der von manchen Seiten angeblich beobachteten Zerstörung der Ventile und Zylinderwandungen nicht der Denaturierungsholzgeist schuld sein kann, daß vielmehr der Reinigungsgrad des Äthylalkohols eine merkliche Rolle spielt in der Weise, daß Aldehyd- und Estergehalt schädlich wirken, während Fuselöle weniger von Belang sind. Unannehmlichkeiten erster Art — welcher Art wird nicht weiter angegeben — soll das zur Denaturierung verwendete Regie-Benzol mit sich bringen. Bei Kochern und Lampen zeigen sich Übelstände nach zwei Richtungen hin: einmal im Verschmutzen des Brenners und Verharzen der Döchte und zweitens in der Zerstörung von Metallteilen der Brenner. Verf. sucht in erster Linie die Gründe für die Metallzerstörung aufzuklären, indem er Alkohol, Holzgeist, Aldehyd, Aceton, Methyl- und Äthylacetat, Regie-Benzol, unter den Bedingungen wie sie in einem Lampenvergaser herrschen, vergast und die Gase mit Luft mischt und dann die Einwirkungsprodukte der Luft auf die Gase kondensiert resp. absorbieren läßt und die Menge der gebildeten Essigsäure bestimmt. Alle der untersuchten Stoffe liefern bei dieser Behandlung Säure, am meisten der Aldehyd, bei hohen Temperaturen auch Äthyl- und Methylacetat reichliche Mengen. Den Schlüssen, die Verf. aus seinen Versuchsergebnissen zieht: daß diese Essigsäurebildung die Korrosionserscheinungen zu erklären vermöchte, daß daher Aldehyd- und Estergehalt sowohl im Äthylalkohol wie im Holzgeist besonders schädlich seien, kann Referent nicht bei-

treten. Einmal gehören, wenigstens bei unseren deutschen Brennern, die Korrosionserscheinungen jetzt zu großen Ausnahmen, sie scheinen vielmehr durch die Qualität des Kupfers bedingt zu sein, aus dem der Brenner, besonders der Rückleiter, besteht. Die Essigsäure könnte sich überhaupt nur zwischen Düse und Brennerkopf bilden und nur innerhalb dieses beschränkten Raumes zerstörend wirken, tatsächlich sind an diesen Teilen der Brenner wohl nie Zerstörungen zu beobachten. Auf die Verharzung der Dochte wird nicht weiter eingegangen, es wird nur die wohl zutreffende Ansicht geäußert, daß der hohe Siedepunkt des zur Denaturierung vorgeschriebenen Regiebenszols nach dieser Richtung hin ungünstig wirke. *Möhr.*

**H. Will.** Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen. (3. Mitteilung. Mit 14 Figuren und 3 Tafeln. Zentralbl. Bakteriöl. 2. Abt. 17, 3—11, 75—90, 137—151, 331—344, 428—445, 604—614, 693—712. 8./9. 1906. München.)

Nachdem in den beiden ersten Mitteilungen ausschließlich die für die Brauereipraxis bedeutsamen Untersuchungsergebnisse mitgeteilt worden waren, folgt in der dritten Mitteilung eine umfassende Beschreibung der in drei Gruppen geordneten Organismen hinsichtlich der Zellformen, ferner der Wachstumserscheinungen in und auf flüssigen sowie festen Nährböden. Das Verhalten der 14 Arten gegenüber den Zuckerarten ist ein verschiedenes. Milchzucker konnte keine vergären, von wenigen wird Maltose und nur langsam zerlegt. Am energischsten wird im allgemeinen Dextrose und Lävulose vergoren, und zwar von den Organismen der zweiten und dritten Gruppe rascher als von denjenigen der ersten Gruppe. Von der Mehrzahl wird auch noch die Saccharose durchschnittlich rasch in Alkohol und Kohlensäure gespalten, und zwar wieder von der zweiten Gruppe im allgemeinen rascher als von der ersten und dritten; viel langsamer erfolgt die Zerlegung der Galaktose durch die gleichen Organismen. Das Gärvermögen der *Torula*-Formen im Sinne von Hansen ist ein sehr geringes. — In gehopfter Bierwürze vermögen die Organismen alkoholische Gärung hervorzurufen; die erzeugten Alkoholmengen bewegen sich zwischen 1,09 und 0,07%. Sie sind in erster Linie auf die Dextrose und Lävulose in der Würze zurückzuführen. Glykogenbildung zeigt sich in verschiedenen Abstufungen. — Bei den Organismen der ersten Gruppe überwiegen bei der Vermehrung in Würze die Säureverzehrer, in der zweiten Gruppe die Säuremehrer. In noch höherem Grade als bei der gehopften Bierwürze als Nährlösung kam das Säureverzehrungsvermögen der meisten der vorliegenden Organismen bei Anwendung von Sauerkrautwasser zum Ausdruck. 0,99 g Säure in 100 ccm, auf Milchsäure berechnet, vertrugen noch mehrere der Organismen. Die Säureverzehrer sind in der zweiten Gruppe häufiger als in der ersten. Bei einer Acidität des Sauerkrautwassers, auf Milchsäure berechnet, von 0,36 g auf 100 ccm, entwickelten sich nur zwei der Organismen nicht. In allen übrigen Kulturen war die Säure zurückgegangen, in vielen völlig verzehrt worden; in einzelnen Fällen reagierte die Nährlösung sogar

schwach alkalisch. Gelatine wird von allen Organismen verflüssigt, und zwar von denjenigen der zweiten Gruppe im allgemeinen rascher als von denjenigen der ersten Gruppe. Schwefelwasserstoffbildung aus Bierwürze war in keinem Fall zu beobachten; bei Zusatz von pulverisiertem Schwefel zur Würze trat sie jedoch bei vielen auf. Als Schwefelwasserstoffbildner im Brauereibetrieb können die Organismen kaum in Frage kommen. Dagegen vermochten mit Ausnahme eines einzigen alle aus einer mineralischen Nährlösung mit Zusatz von pulverisiertem Schwefel das Gas zu bilden.

*H. Will.*

**C. Wehmer.** Über Lebensdauer und Leistungsfähigkeit technischer Milchsäurebakterien. (Chem.-Ztg. 30, 1033—1035. 20./10. 1906. Hannover.)

Verf. berichtet über die Lebensfähigkeit einer nicht näher bezeichneten Milchsäurebakterienart ohne Sporenbildung. Die Art wird seit Jahren in einem 500 ccm großen Glaskolben aufbewahrt, in welchem sie mit dem auskristallisierten, fast steinharten milchsauren Kalk eingetrocknet ist. Nach sechs Jahren waren die Bakterien noch nahezu ungeschwächt lebensfähig und kaum in ihrer physiologischen Leistungsfähigkeit verändert. Innerhalb der folgenden vier Jahre fand jedoch ein weitgehendes, wenn nicht völliges Absterben statt. Bei zwei Impfversuchen war das Ergebnis negativ. Eine ähnliche Widerstandsfähigkeit vegetativer Stäbchen gegen das Austrocknen dürfte kaum noch beobachtet worden, aber verbreiteter sein, als man annimmt. Die Widerstandsfähigkeit ist eine geringere, wenn die Säure nicht abgestumpft wird. Die Abimpfungen gehen nach sechs bis zehn Wochen nicht mehr an. Verf. macht noch Angaben über das Verhältnis der gebildeten Milchsäure zu der Bakterienmasse. Etwa 100 mg lebende Bakterien setzten den größten Teil des Zuckers (15 g Dextrose) in 10,5 g Milchsäure um, somit ungefähr das Hundertfache ihres Gewichtes, und 1 mg Bakterien erzeugte unter den eingehaltenen Bedingungen pro Tag annähernd 10 mg Milchsäure, d. h. das Zehnfache des Körpergewichtes. Der Verlust an Zucker bei der Milchsäuregärung ist meist ein verhältnismäßig hoher (bis über 20—30%). Verf. hat von der vorliegenden Milchsäurebakterienart bei einem ziemlich günstig verlaufenen Versuch aus Dextrose 86,14% Milchsäure erhalten. Ähnliche Ergebnisse wurden bei anderen Versuchen erzielt. Die Ausnützung des Gärmaterials ist also ungenügend. Die Technik arbeitet noch ungünstiger (60—70% Milchsäure auf Dextrose berechnet) infolge von Infektionen und unvollkommener Regulierung der Bedingungen. Die Verluste bei der Gärung entstehen bald durch Vergasung, bald durch Umwandlung in sonstige flüchtige oder fixe Nebenprodukte oder endlich und nicht zum mindesten durch unvollständige Vergärung. Als störende Fremdorganismen kommen gelegentlich Schimmelpilze, selbst Hefen, vor allem anderen aber Bakterienarten in Frage. Dem Aufkommen einer konkurrierenden Fremdvegetation ist durch möglichste Abkürzung der Gärdauer entgegenzuwirken. *H. Will.*

**W. J. Lenze.** Ein neuer Essigbildner. (Chem.-Ztg. 30, 1299. 29./12. 1906. Münster.)

Die neuen Essigbildner haben Ähnlichkeit mit einer

„Kammer“ und sind auch unter dem Namen „Kammerapparate“ im Gebrauch. Sie sollen verschiedene Mängel der alten Apparate, wie großes Raumbedürfnis für Herstellung einer verhältnismäßig geringen Essigmenge, komplizierte Bedienung usw., beseitigen. Das Bestreben einer vorteilhafteren Raumausnutzung führte zu der quadratischen Form für den äußeren Behälter. Durch geeignete Vorrichtungen wird die Maische gleichmäßig über die ausgedehnte Fläche der größeren Spänmenge verteilt. Der Apparat wird in verschiedener Größe gebaut. Für eine Leistungsfähigkeit von 4—600 l von 9—10%igem Essig beträgt die Höhe 225—250 cm, die Tiefe 200 cm, während die Länge je nach den örtlichen Verhältnissen zwischen 4 und 6 m schwankt. Soll im Mehrbildnerbetrieb ein Essig von etwa 12% produziert werden, so muß der Ablauf unter entsprechendem Zusatz von Alkohol einen zweiten Apparat passieren oder nochmals zurückgegossen werden. Das Äußere des Apparates weist zwei Hauptbestandteile auf: die dichte Wanne zum Auffangen des Abflusses aus den Spänen und den Oberbau, der aus dem fachwerkartigen Gerüst mit der Verschalung und den eingepackten Spänen besteht. Diese lagern auf einem Lattenrost. Zwischen letzterem und dem Flüssigkeitsspiegel in der Wanne findet überall die Luft Eingang in die Späne. Die Luftzirkulation ist regulierbar. *H. Will.*

**Verfahren zur Darstellung eines zum Denaturieren von Spiritus sowie für andere technische Zwecke geeigneten Ketonöls.** (Nr. 175 078. Kl. 12o. Vom 15./5. 1903 ab. *Filipp Karaseff* in St. Petersburg.)

*Patentsanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines zum Denaturieren von Spiritus sowie für andere technische Zwecke geeigneten Ketonöls, dadurch gekennzeichnet, daß stärke- und zuckerhaltige Stoffe der sauren Gärung in Gegenwart von kohlen saurem Calcium ausgesetzt werden, worauf man die dabei entstandenen Calciumsalze der fetten Säuren einer trockenen Destillation unterwirft. —

Die nach den bisherigen Methoden erhaltenen Ketonöle sind nicht nur teuer, sondern haben auch Übelstände insofern, als sie zum Teil höher als 170° siedend und leicht durch Natriumbisulfat entfernt werden können, ferner Kohlenwasserstoff enthalten und endlich in niedriggradigem Spiritus nicht löslich sind. Die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Öle siedend dagegen niedrig, lassen sich daher nicht leicht mit Bisulfat entfernen, sind fast ganz kohlenwasserstofffrei und billig herzustellen und teilen außerdem dem Spiritus einen sehr brennenden und nachhaltigen, unangenehmen Geschmack mit, so daß sie als Denaturierungsmittel vorzüglich geeignet sind. *Karsten.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Seidenindustrie der Vereinigten Staaten von Amerika.** Die von der Silk Association of America veröffentlichte Revue der Seidenindustrie für das erste Halbjahr 1906 schätzt die Produktion der Seidenfabriken in den Ver. Staaten an Seidenzeugen dem Werte nach auf 82 500 000 £ im Jahre. Den seitens der amerikanischen Industrie erreichbaren Verbrauch von Rohseide ermittelte die Association auf 18 300 000 engl. Pfund. Hiervon entfallen 15 600 000 Pfund auf die Seidenweberei, 1 700 000 Pfund auf die Herstellung von Maschinengarn und Nähseide, 500 000 Pfund auf die Baumwollfabriken, 250 000 Pfund auf die Wollfabriken und 250 000 Pfund auf die Strumpfwarenfabriken. Außerdem wird ein Verbrauch von 2 500 000 Pfund ungezwirnter Rohseide für die Kleiderstoffweberei gerechnet. Während in den letzten fünf Jahren Stühle für schmale Seidengewebe um nur 35,9% zunahmen, steigerte sich die Zahl der schnellaufenden großen Webstühle um 132,2%. (*Z. f. Textilind.* 1, 357 [1906].)

*Massot.*

**Gewinnung von Phosphor aus Wavellit.** In der Nachbarschaft von Mount Holly Springs, ungefähr 10 Meilen südwestlich von Harrisburg (Pennsylvanien), stieß man vor mehreren Jahren beim Schürfen auf weißen Ton, der als Füllstoff bei der Papierfabrikation dort in großen Mengen verwendet wird, auf eigentümliche, runde, weiße Nieren, die beim

Aufbrechen eine schöne strahlenförmige, seidenartige, faserige Struktur aufwiesen. Die Untersuchung ergab, daß sie Wavellit, ein Aluminiumphosphat, darstellten, ein Mineral, das in reinem Zustande selten vorkommt und in abbauwürdiger Menge bisher noch nirgends angetroffen worden ist. Von einer Anzahl Kapitalisten in Philadelphia wurde die *A. m. P h o s p h o r u s C o.* gegründet, die eine Hütte zum Ausbringen des Phosphors aus dem Erz errichtete. Wie *George W. Store*, Mitarbeiter des U. S. Geological Survey in den „Contributions to Economic Geology“ berichtet, sind in der Hütte während des Jahres 1905 400 t Erz durchgesetzt worden. Es wird nach dem *Readman* sehen Verfahren (patentiert i. J. 1889) gearbeitet, das überhaupt die größte Verbreitung gefunden hat. Eine andere kleinere Ablagerung von phosphorhaltigem Erz ist von *J. L. M u s s e r* in dem kleinen Tal östlich von Upper Mill, eine englische Meile oberhalb Mount Holly Springs, entdeckt worden. Ferner hat *T. C. Hopkins* das Vorkommen von Wavellit im weißen Ton von North Valley Hill, an der Nordseite von Chester Valley, beobachtet.

Die Weltproduktion an Phosphor ist verschiedenartig auf 1000 bis zu 3000 t geschätzt worden. Der größere Teil davon kommt aus der *Albright & Wilson-Fabrik* zu Wednerfield, Oldbury (England), in welcher auch das *Readman* sehe Verfahren ausgearbeitet worden ist. Andere bedeutende Fabriken befinden sich zu *Lyon* in Frankreich und zu *Griesheim* und *Frankfurt a. M.* in Deutschland.