

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXII. Jahrgang.

Heft 14.

2. April 1909.

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1908.

Von O. Mohr.

Eingeg. d. 9. 3. 1909.

I. Chemie der Rohstoffe.

Die Gerstenernte¹⁾ des Berichtsjahres scheint qualitativ diejenige des Vorjahres zu übertreffen, der Wassergehalt ist ein geringerer, bei 87% der untersuchten Proben bleibt der Eiweißgehalt unter 11,5%, so daß sich voraussichtlich die Verarbeitung normal gestalten wird. J. S. Ford und J. M. Guthrie²⁾ geben eine längere Experimentalarbeit über die Diastase in der ungekeimten Gerste. Die diastatische Kraft von Gerstenauszügen ist weitgehend von der Art der Extraktion abhängig, vermutlich erhöht sich diese Kraft bei längerer Extraktionsdauer und höherer Temperatur infolge proteolytischer Vorgänge. Dafür spricht die Beobachtung, daß ein Zusatz proteolytischer Enzyme, z. B. Papain, während der Extraktion die diastatische Kraft sehr stark steigert. Auch die Gegenwart von Salzen, namentlich Chloriden, Sulfaten und Phosphaten, ferner organischer Stoffe wie Asparagin, Alanin, wirkt ähnlich. (Die gleiche Erscheinung könnten übrigens die Verf.³⁾ bei Weizenmehlen beobachten.) Filtern der Auszüge schwächt ihre Wirksamkeit. Am reichsten an Enzym sind die peripheren Schichten und die Aleuronschicht, ärmer die zentralen Teile. Spitzchen- und Keimlingsenden zeigen keinen Unterschied im Enzymgehalt. Zu anderen Ergebnissen bezüglich der Enzymverteilung im Korn kommt Jallowetz⁴⁾, nach dessen Beobachtungen sich das Vorkommen sowohl der Diastase wie der Invertase fast nur auf das Keimende des Gerstenkorns beschränkt.

Das stärkeführende Parenchym der Kartoffel enthält nach J. Grubb⁵⁾ eine sehr alkoholempfindliche Oxydase. Eine in der Rindenzone auftretende Oxydase ist alkoholwiderstandsfähiger. Mit Hilfe der Capillarisation ließ sich im Zellsaft des Parenchyms ein als Oxydase und Peroxydase wirksames Enzym und eine recht beständige Antioxydase nachweisen.

In Fortsetzung früherer Arbeiten⁶⁾ über die Ursachen der Gerstenglasigkeit finden E. Prior und R. Hermann⁷⁾ jetzt, daß unter den Substanzen, welche durch Verkittung der stärkeführenden Zellen die Glasigkeit hervorrufen, die unlöslichen Eiweißstoffe keine Rolle spielen,

sondern daß hierfür teils wasser-, teils alkohollösliche, stickstofffreie Extraktstoffe und Hordein in Frage kommen. A. Kleinschmidt⁸⁾ zeigt, daß Hordein und Gliaadin nicht identisch sein können, da beide verschiedene Säurehydrolyseprodukte liefern.

Eine Modifikation der Lintnerschen polarimetrischen Stärkebestimmungsmethode in Gerste⁹⁾ durch O. Wenglein¹⁰⁾ vermeidet die Belästigung durch Salzsäuredämpfe durch Verwendung von mäßig konz. Schwefelsäure zum Aufschluß des Gerstenmehls. Das spez. Drehungsvermögen der so gelösten Stärke vermindert sich gegenüber der durch Salzsäure gelösten von $[\alpha]_D = +200,3^\circ$ auf $+191,7^\circ$. Nach Ansicht von E. Ewers¹¹⁾ muß bei der Stärkebestimmung nach Lintner Rücksicht auf die optische Aktivität der löslichen Kohlenhydrate genommen werden. Verf. gibt die Werte für das spez. Drehungsvermögen einer Anzahl verschiedener Stärken an, die auffallend niedrig erscheinen. Eine weitere polarimetrische Methode wenden L. Pellet und Métillon¹²⁾ zur Stärkebestimmung in Kartoffeln an. Bedenken erregt bei dieser Methode, daß die zu verarbeitende Probe nur aus 10 Kartoffeln entnommen wird.

A. Wlokka¹³⁾ beschreibt einen automatischen Probenehmer für Gerste, Malz u. dgl., der beim Passieren des Getreides von jeder Kippung der automatischen Wage eine kleine Probe entnimmt; die Einzelproben werden zur Durchschnittsprobe vereinigt.

II. Mälzerei, Malz, Malzuntersuchung.

Die sogen. Auflösung des Gerstenkorns beim Mälzen besteht nach A. Ling¹⁴⁾ nicht in Zerstörung der Endospermzellwandungen, wie bereits früher Grubb¹⁵⁾ nachgewiesen hatte sondern darin, daß diese Wandungen für Salzlösungen usw. durchlässig werden. Das Eindringen von Salzen löst die Diastasebildung aus, und die über das ganze Endosperm verbreitete Diastase verursacht den Zustand der Auflösung. Beim Forcieren des Malzes tritt nur lokale Auflösung an der Rückenseite des Korns ein. Beim Darren bilden sich Verbindungen zwischen Zucker und Aminosäuren, denen die Färbung des Malzes zuzuschreiben ist.

Beim Weichen der Gerste findet der

¹⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei **11**, 87.

²⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 164, 180.

³⁾ J. Soc. Chem. Ind. **27**, 389.

⁴⁾ Brau- u. Malzindustrie, nach Wochenschr. f. Brauerei **25**, 557.

⁵⁾ Z. f. Spiritusind. **31**, 317.

⁶⁾ Diese Z. **20**, 870 (1907).

⁷⁾ Allg. Z. f. Bierbrauerei **36**, 102.

⁸⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 34.

⁹⁾ Diese Z. **21**, 1307 (1908).

¹⁰⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 53.

¹¹⁾ Z. öff. Chem. **14**, 8, 150.

¹²⁾ Ann. Chim. anal. appl. **13**, 9.

¹³⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 696.

¹⁴⁾ J. of the Inst. of Brew. 1908, 494; nach Wochenschr. f. Brauerei **25**, 809.

¹⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei **13**, 729.

Wassereintritt ins Korn nach A. J. Brown¹⁶⁾ durch alle Teile der Kornhülle ins Innere statt, am schnellsten wahrscheinlich am Keimende. Da eine salz- und säureundurchlässige Hülle¹⁷⁾ das Korninnere schützt, beschränkt sich der Weichverlust bei unverletzten Körnern auf Spelzenextraktion. Die langsamere Wasseraufnahme aus salzhaltigem Wasser kann sich bei der relativen Salzarmut der natürlichen Wässer höchstens in sehr geringem Maße bemerkbar machen.

Bei vergleichenden Mälzungversuchen mit Weiche nach dem alten System und mit Luftwasserweiche in der Dornkatasthen Ausführung zeigte sich nach F. Schöenfeld¹⁸⁾ wiederum die Überlegenheit der Luftwasserweiche.

Bei Ausdehnung der Schüttischen Untersuchungen¹⁹⁾ über Atmungsverluste der Gerste bei Bereitung von Braumalz auf die Herstellung von Brennereimalz beobachtete E. Lüdder²⁰⁾ bei 18tägiger Führung des Malzes Verluste bis zu 48% Trockensubstanz. Zur Bereitung von stark enzymreichem Malz bei möglichster Beschränkung der Atmungsverluste empfiehlt W. Windisch²¹⁾ warme Haufenführung bei möglichster Beschränkung des Widerns. Bei dieser Arbeitsweise genügt $4\frac{1}{2}$ -tägige Haufenführung, um ein so diastasreiches Malz zu erhalten, daß es für die Mitverarbeitung bei Verwendung von Spitzmalz²²⁾ geeignet ist. Durch Vergleich des 1000 Korngewichts der verarbeiteten Gerste und des daraus erzielten Malzes läßt sich die Mälzeriaausbeute, wie F. Schöenfeld²³⁾ zeigt, nicht mit genügender Zuverlässigkeit bestimmen.

Eine modifizierte Methode zur Bestimmung der diastatischen Kraft in Malz und Malzextrakten geben Chr. Wirth und C. J. Lintner²⁴⁾ an. Die diastatische Kraft soll ausgedrückt werden in Grammen Maltose, welche von 100 g Malz gebildet werden. Eine Arbeit von E. Glomm²⁵⁾ sucht vergeblich, Beziehungen zwischen Diastase- und Zuckergehalt in keimender Gerste zu finden. Während der Diastasegehalt nach Erreichung eines Maximums allmählich wieder abnimmt, wird das Maximum des Zuckergehalts später erreicht, bleibt aber dann konstant. An Zuckern fand Verf. Rohrzucker, Invertzucker, Maltose; Dextrin konnte er nicht nachweisen. Die Konstitution des Hordeins²⁶⁾, das nach Sabrazés und G. Guérive²⁷⁾ zu mancherlei therapeutischer Anwendung brauchbar ist, z. B. bei manchen Darmerkrankungen, wird durch eine Reihe weiterer Reaktionen von G. Denigès²⁸⁾ als p-Oxyphenyläthyldimethylamin bestätigt.

¹⁶⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 177.

¹⁷⁾ Diese Z. **21**, 1309 (1908).

¹⁸⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei **11**, 55.

¹⁹⁾ Z. f. Spiritus-Ind. **10**, Nr. 41.

²⁰⁾ Z. f. Spiritus-Ind. **31**, 401.

²¹⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei **11**, 34.

²²⁾ Diese Z. **21**, 1308 (1908).

²³⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei **11**, 57.

²⁴⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 421.

²⁵⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 439.

²⁶⁾ Diese Z. **21**, 1309 (1908).

²⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **147**, 1076.

²⁸⁾ Bll. Soc. chim. **3**, 786.

Nach C. G. Matthews und F. E. Lott²⁹⁾ kommen als färrende Bestandteile des Malzes, die auch am Zustandekommen des Aromas beteiligt sind, hauptsächlich stickstoffhaltige Körper in Frage (siehe hierzu das obenstehende Referat der Arbeit Lings). Die Caramolisierung der Malzauszüge wird durch saure Reaktion gehemmt, durch alkalische sehr begünstigt.

Bei Benutzung von Kupfer- oder Messingbechern mit matter Innenfläche zur Malzanalyse können nach A. Ling und G. McLaren³⁰⁾ erheblich zu niedrige Extraktwerte gefunden werden dadurch, daß geringe in Lösung gehende Mengen Kupfer die Verzuckerung hemmen. Die Ermittlung des Endvergärungsgrades bei Laboratoriumswürzen hat nach O. Pankrath³¹⁾ wenig Zweck, da sich im Großen ganz andere Werte ergeben. Die Wahl von 75° als Abmaischttemperatur würde die Laboratoriumsergebnisse denen des Betriebes näher bringen. Über die Eignung des Schulvienschen Trockenschrankes zur Wasserbestimmung im Malz berichtet G. Bode³²⁾.

Wie E. Moufang und J. B. Brendlen³³⁾ mitteilen, haben sie wiederholt beobachtet, daß Spitzmalz auch ohne Zuhilfenahme von Darrmalz vollkommen verzuckerte. C. Bleisch³⁴⁾ hat bei Verarbeitung von 30% Spitzmalz gemeinsam mit gewöhnlichem Darrmalz keine Schwierigkeiten beobachten können, auch die Ausbeute war keine schlechtere. Ebensowenig zeigte das aus den Würzen gewonnene Bier wesentliche Geschmacksunterschiede. M. Rigaud³⁵⁾ hat Mälzungsversuch mit geschälter Gerste angestellt, derartige Gerste braucht nur sehr kurze Weiche und keimt sehr rasch an. Die Mälzungsdauer läßt sich daher abkürzen. Die Weiterverarbeitung des fertigen Malzes geht ohne Schwierigkeiten vor sich, das erhaltene Bier war milder und angenehmer schmeckend wie Bier aus gewöhnlichem Malz. Eine ausführliche Arbeit über die Technologie des Farbmalsbrerens veröffentlichten G. Jakob und E. Rausch³⁶⁾. Bei der Bewertung des Farbmalzes nach der Analyse ist nach G. Jakob³⁷⁾ zu prüfen auf Wassergehalt, Extraktausbeute — diese einmal durch Verzuckerung und weiter durch einfache Extraktion ohne Verzuckerung bei 100° und bei 20° — Färbevermögen, Ablauf, Jodreaktion und Geschmack der Würzen, 1000 Korngewicht und Hektolitergewicht.

III. Sudhausarbeit, Maischprozeß.

Beim Würzkochen ist nach C. J. Lintner³⁸⁾ die Sterilisierung schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde erreicht, die Abscheidung der koagulierbaren Eiweißstoffe ohne Hopfenzugabe nach einer Stunde, bei Gegen-

²⁹⁾ J. of the Inst. of Brew. **14**, 434.

³⁰⁾ J. of the Inst. of Brew. **14**, 160.

³¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 591.

³²⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 24.

³³⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 263.

³⁴⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 309.

³⁵⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 485.

³⁶⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 381.

³⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 757.

³⁸⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 525.

wart von Hopfen nach $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig. Zu langes Kochen kann bereits ausgeschiedene Eiweißstoffe wieder in Lösung bringen. Das Hopfen der Würze erfordert längere Zeit, wahrscheinlich findet dabei eine Neubildung aromatischer Stoffe statt.

W. Windisch³⁹⁾ hat mit Erfolg bei Verarbeitung von Spitzmalz dieses im Henedämpfer unter Druck aufgeschlossen und in die Langmalzmaische zur Verzuckerung ausgeblasen.

Formaldehyd setzt, wie A. Reichard⁴⁰⁾ beobachtet hat, die Verkleisterungstemperatur von Stärke sehr herab, er eignet sich daher zum Aufschließen stärkehaltiger Stoffe, z. B. auch bei der Gerstenextraktbestimmung (A. Reichard und Purucker⁴¹⁾). Durch Formaldehyd in Lösung gebrachte Stärke wird durch Jod gelb gefärbt.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der Erhöhung der Extraktausbeute im Sudhaus. W. Windisch⁴²⁾ erzielt eine solche durch ein Eiweißrastverfahren, d. h. eine mehrstündige Tätigkeit des proteolytischen Malzenzyms in der Maische bei 50°. Die Mehrausbeute kommt zustande durch Mehrlösung von Eiweiß, Pentosanen, Asche und Stärke, z. T. liegt eine Scheinausbeute vor infolge Verschiebung des Verhältnisses Maltose : Dextrin nach der Maltoseseite hin. J. van Hest⁴³⁾ beobachtet eine ähnliche Mehrausbeute bei 8—16ständigem Einteigen des Malzschorzes vor der Verzuckerung, die gleichen Beobachtungen, allerdings nicht im gleich hohen Maße, macht C. Bleisch⁴⁴⁾.

Bei Verarbeitung von Farbmaltz erhält man nach G. Jakob und E. Rausch⁴⁵⁾ beim einstündigen Kochen bessere Extraktausbeute und farbekräftigere Würzen; die mit solchen Auszügen hergestellten Biere haben aber weniger guten Geschmack wie die mit kalt bereiteten Farbmaltzauszügen hergestellten.

Mitteilungen über die Verwendbarkeit des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung von Betriebswürzen macht O. Mohr⁴⁶⁾. R. Heinzelmann⁴⁷⁾ gibt eine zusammenfassende geschichtliche Darstellung der Erfindungen auf dem Gebiete der Braupfanne und deren Beheizung. W. Coboltz⁴⁸⁾ ersetzt das Kühl Schiff durch einen geschlossenen Kühlbottich. Die nötige Lüftung wird durch Einblasen filtrierter Luft in die Würze bewirkt, der Kühlung dient ein eingebauter Röhrenkühler. Da die einströmende heiße Würze den Bottich jeweils von neuem sterilisiert, ist jede Infektionsgefahr ausgeschlossen. Ein neues Verzuckerungsverfahren⁴⁹⁾ will Stärke sowohl für Zwecke der Spiritusfabrikation wie zur Gewinnung

von Stärkezucker mit Hilfe von Kulturen von *Oidium lactis* bei Gegenwart von etwas Malzdiastase leicht und vollständig zu Glucose verzucken. Die Société anonyme d'Origo⁵⁰⁾ benutzt zum Aufschließen von Torf zur Spiritusgewinnung im Autoklaven nicht immer frische Säure, sondern die vergorene säurehaltige Maische früherer Aufschlüsse. Der Aufschluß soll gleichzeitig mit der Gewinnung des Alkohols aus der vergorenen Maische verbunden werden. G. Ekstrom⁵¹⁾ will zellstoffhaltige Substanzen, Sägespäne u. dgl. dadurch aufschließen, daß er sie kurze Zeit mit 70%iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, dann auf 30%ige Säure verdünnt, abfiltriert und den Rückstand im Autoklaven mit Wasser zur Verzuckerung auf 3—8 Atm. Druck erhitzt. Man tut nach den bisherigen praktischen Erfahrungen gut, allen diesen Versuchen gegenüber, Cellulose als Rohstoff zur Spiritusfabrikation zu verwenden, große Zurückhaltung zu beobachten, um so mehr, als eine Arbeit von Th. Koerner⁵²⁾ bei der Nachprüfung der bisher vorliegenden Angaben über Alkoholausbau aus cellulosehaltigen Stoffen durchgängig sehr unbefriedigende Ergebnisse erzielt hat.

IV. Gärungsorganismen und Gärungsvorgang.

Obergärtige Hefen behalten auch bei dauernder Führung bei tiefen Temperaturen ihren obergärtigen Charakter bei, wie F. Schoenfeld und H. Romann⁵³⁾ berichten. Aus Stellhefen der Praxis lassen sich hoch- und niedrig vergärende Rassen isolieren, die aber bei der Weiterzüchtung immer wieder Hefen mit Auftrieb liefern. Eine eingehende botanische Beschreibung zweier Unterhefen, *Saccharomyces Carlsbergensis* und *Saccharomyces Monocensis* gibt E. Chr. Hansen⁵⁴⁾. H. Schiönnning⁵⁵⁾ hat beobachtet, daß die von Claussen in englischen Bieren aufgefundenen *Torula*-arten hefeendvergorenes Bier noch weiter zu vergären mögen, ihr Alkoholbildungsvermögen geht bis über 10% Alkohol. Sie bilden daneben Säuren, deren Ester an der Geschmacks- und Aromabildung der Biere beteiligt sind. Einige der *Torula*-arten vergären auch Milchsäure. Beijerinck⁵⁶⁾ unterscheidet bei Oberhefen, die in Reinkultur die Erscheinung des Ausflockens nicht zeigen, eine Ausflockung durch Gegenwart anderer, stark ausflockender Heferassen (Autoagglutination) oder eine solche durch Milchsäurepilze (symbiotische Agglutination). Letzte Ursache der Agglutination ist eine Schleimbildung. H. Will und J. Dachs⁵⁷⁾ veröffentlichten eine weitere Arbeit über Sproßpilze ohne Sporenbildungsvermögen,

³⁹⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei **11**, 36.

⁴⁰⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 161.

⁴¹⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 185.

⁴²⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei **11**, 41.

⁴³⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 563.

⁴⁴⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 633.

⁴⁵⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 500.

⁴⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 129, 454.

⁴⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 93.

⁴⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 9.

⁴⁹⁾ D. R. P. 197 468.

⁵⁰⁾ D. R. P. 204 058.

⁵¹⁾ Franz. Pat. 380 358.

⁵²⁾ Diese Z. **21**, 2353 (1908).

⁵³⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 281, 525.

⁵⁴⁾ Compt. des trav. du Labor. de Carlsberg **7**, 179.

⁵⁵⁾ Compt. des trav. du Labor. de Carlsberg **7**, 138.

⁵⁶⁾ Z. Bakt. u. Paras. II, **20**, 641.

⁵⁷⁾ Zentralbl. f. Bakt. II, **21**, 387, 459.

die sich in den Brauereibetrieben finden. Es handelt sich in dieser Arbeit um chemisch-physiologische Untersuchungen bezüglich des Gärvermögens, Farbstoffbildung, Einfluß von chemischen Stoffen auf die Entwicklung dieser Organismen u. s. f.

Über eine Reihe neuer auf Java isolierter Hefen und ihr Gärvermögen gegenüber verschiedenen Zuckerarten berichtet E. de Kruyff⁵⁸⁾. O. Miskowsky⁵⁹⁾ hat die Assimilationsfähigkeit von Bierkrankheiten erregenden Sarzinen gegenüber verschiedenen Stickstoffkörpern untersucht, ferner den Einfluß von Bier- und Würzebestandteilen, namentlich von Phosphaten, auf das Wachstum dieser Organismen. Als Gärungsprodukte der Sarzinen wies er optisch inaktive Milchsäure, Spuren von Äethylalkohol und Ameisensäure nach. Wie H. van Laar⁶⁰⁾ mitteilt, wird die Schleimbildung durch *Bacillus viscosus* in Bierwürzen durch Alkali oder Calciumcarbonat stark gefördert, durch Säure, auch in sehr geringer Menge, ausgeschaltet und bereits gebildeter Schleim wieder verflüssigt. Der Schleim besteht aus kolloiden Kohlenhydraten.

In der Einwirkung von 50%igem Alkohol auf Hefen hat man nach E. Chr. Hansen⁶¹⁾ ein Mittel zur Trennung von vegetativen Zellen und Sporen, da erstere schon durch ganz kurze Einwirkungsdauer von Alkohol getötet werden. Absoluter Alkohol wirkt auf trockene Hefeorganismen weniger energisch wie 50%iger. Wismutsalze und noch mehr Zinnsalze regen nach Beobachtungen von G. Gimel⁶²⁾ die Gäraktivität der Hefe stark an, so daß eine industrielle Anwendung von Zinnchlorür in der Spiritusfabrikation nicht ausgeschlossen erscheint.

Zu den Arbeiten über Hefegifte⁶³⁾ liegen weitere Beobachtungen vor. Nach W. Henneberg⁶⁴⁾ bringt auch destilliertes Wasser allein, besonders bei Zuckergegenwart, die Hefe zum Absterben. Brauereihufen, ebenso Kahmhefe, sind viel empfindlicher wie Brennereihufen. Außer Mehl wirken auch Mehlauszüge, Hühnereiweiß, Pepton, Lecithin, anorganische Ammoniumsalze, freie Säuren giftig. Da zahlreiche Salze, besonders Carbonate, in hohem Maße entgiftend wirken, neigt Verf. zu der Ansicht, daß die Giftwirkung durch Säuren bedingt wird, und die Entgiftung in einer Neutralisierung dieser Säuren besteht. Wie M. Delbrück⁶⁵⁾ zum gleichen Thema mitteilt, ist es seinen Mitarbeitern Hayduck und Schücking gelungen, auch aus Hefen, z. B. rasch getrockneter Oberhefe, mit salzsäurehaltigem Wasser Auszüge zu erhalten von hoher Giftwirkung auf untergärtige Bierhefe. Auf gleiche Weise aus Bierhefe erhaltene Auszüge erlangten durch Dialyse Giftigkeit für dieselbe Hefenrasse. Es erscheint unter diesen Umständen sehr wohl möglich, daß mangelhafte Gär-

erscheinungen durch die Gegenwart von Hefegiften in den Würzen bedingt sind, oder daß Selbstvergiftungsscheinungen vorliegen. Erscheinungen letzterer Art bedeuten vielleicht auch den Beginn der Selbstverdauung der Hefe. F. Hayduck⁶⁶⁾ berichtet in einem Vortrage über die Hefegiftfrage.

Auch fluorescierende Stoffe üben, wie H. v. Tappeiner⁶⁷⁾ nach Versuchen von H. Kurzmann und Fr. Locher berichtet, unter Umständen schädigende Wirkungen auf Hefe und Hefepresssaft aus. Stoffe, wie Rose bengale, Akradin, Methylenblau, schädigen schon bei diffusem Tageslicht das Gärvermögen lebender Hefe stark, bei längerer Einwirkung stirbt die Hefe ab. Fluorescein, dichloranthracendisulfures Natrium war ohne Einwirkung auf lebende Hefe; Dauerhefe und noch mehr Hefepresssaft wurde durch alle fluorescierenden Stoffe geschädigt.

Gelegentlich einer Arbeit über die Kohlenhydrate der Hefe haben W. Meigen und A. Sprang⁶⁸⁾ das Hefegummi nach den Angaben verschiedener Autoren dargestellt. Am reinsten scheint es nach der Methode von Salkowsky erhalten zu werden, $[\alpha]_D = +89,6^\circ$. Die Präparate nach Nageli und Löew und nach Hesseland liefern beim weiteren Reinigen das Salkowskische Präparat. Bei der Hydrolyse liefert es Glucose und Mannose, ist also augenscheinlich ein Dextromannan. In den Zellwandungen findet sich eine Hemicellulose, ein Dextran; echte Cellulose, ebenso Chitin fehlen. Die Linksdrrehung des Filterats von selbstverdauter Hefe wird nach Salkowsky⁶⁹⁾ durch Leucin, nicht durch Fructose verursacht. Von weiteren in der Flüssigkeit aufgefundenen Stoffen sind zu nennen: d-Glucose, Hefegummi (siehe vorstehendes Referat), ein dextrinartiger Stoff und Pentosen, ferner Purinbasen, Tyrosin, Lysin, Pepton, Bernsteinsäure, letztere nach Verf. Meinung durch Oxydation aus Arginin entstanden. Nach des Ref. Meinung kann ebensogut Glutaminsäure den Ausgangsstoff für die Bernsteinsäurebildung abgegeben haben. Im übrigen sei auf die älteren Schenkischen Arbeiten⁷⁰⁾ über die Selbstverdauungsprodukte der Hefe hingewiesen. Die Frage nach der Existenz eines kochbeständigen, dialysierbaren Coenzyms zur Zymase dürfte nun endgültig zugunsten der Auseinandersetzung Hardens⁷¹⁾ entschieden sein. E. Buchner und F. Klatte⁷²⁾ haben neuerdings gefunden, daß das Unwirksamwerden von Presssaft zunächst durch Zerstörung dieses Coenzymes verursacht wird, durch Zusatz immer neuer Gaben von Kochsaft läßt sich die Gärwirkung unter Umständen durch Wochen hindurch erhalten. Beim Stehen des Presssaftes ohne Zuckerrücksatz wird auch die Zymase, wahrscheinlich durch Proteolyse, endgültig zerstört, die Zerstörung des Coenzymes scheint durch lipolytische Enzyme be-

⁵⁸⁾ Zentralbl. f. Bakt. II, 21, 616.

⁵⁹⁾ Z. ges. Brauwesen 31, 3.

⁶⁰⁾ Bll. Acad. royale Belg., Classe des sciences 1908, 902.

⁶¹⁾ Zentralbl. f. Bakt. I, 45, 466.

⁶²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 147, 1324.

⁶³⁾ Diese Z. 21, 1311 (1908).

⁶⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei 25, 77.

⁶⁵⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei 11, 31.

⁶⁶⁾ Diese Z. 21, 1978 (1908).

⁶⁷⁾ Biochem. Zeitschr. 8, 47.

⁶⁸⁾ Z. physiol. Chem. 55, 48.

⁶⁹⁾ Z. physiol. Chem. 54, 398.

⁷⁰⁾ Diese Z. 19, 620 (1906).

⁷¹⁾ Diese Z. 19, 621 (1906).

⁷²⁾ Biochem. Zeitschr. 8, 520.

wirkt zu werden. Es liegt daher der Gedanke nahe, daß das Coenzym esterartiger Natur ist. Wie früher erwähnt⁷³⁾, üben Phosphate ähnlich wie der Kochsaft stark anregende Wirkung auf die Gärkraft von Preßsaft aus, A. H a r d e n und W. J. Y o u n g⁷⁴⁾ wollen diese aus einer primären Bildung von Hexosephosphat erklären, das dauernd enzymatisch gespalten wird. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die günstige Wirkung der Phosphate an die Gegenwart von Coenzym gebunden ist. E. B u c h n e r und F. K l a t t e⁷⁵⁾ vermuten, daß die Reizwirkung von Kaliumphosphat auf lebende Hefe, wie sie L a n g e früher beobachtet hatte, durch Bildung reichlicher Mengen Coenzym zu erklären sei. Die optische Aktivität filtrierten, verdünnten Preßsaftes wird wahrscheinlich hauptsächlich durch den Glykogengehalt bedingt, wechselt daher sehr bei verschiedenen Hefen, so ist sie z. B. bei Preßsaft aus Berliner Hefe stärker wie bei solchem aus Münchener Hefe. Die Änderung der Polarisation bei gärendem Preßsaft ist kein Maßstab für den Verlauf der Gärung, da sie durch cintretende Synthese von Polysacchariden beeinflußt wird. Durch Zusatz von Dinatriumphosphat läßt sich dieser Einfluß ausschalten. Bei der E l e k t r o l y s e von H e f e p r e ß s a f t scheiden sich nach F. R e s e n s c h e c k⁷⁶⁾ große Mengen von Eiweißstoffen ab, ohne daß eine wesentliche Änderung in der Gärkraft zu beobachten ist. An der Kathode steigt die Gärkraft etwas an. Elektrolysiert Kochsaft von der Kathodenseite bewirkt stärkere Steigerung der Gärkraft wie solcher von der Anode.

Die früher⁷⁷⁾ beobachtete Fixierung der Endotryptase aus Preßsaft auf Fibrinflocken ist nach E. B u c h n e r und F. K l a t t e⁷⁸⁾ nur eine Adsorptionserscheinung, wie Fibrin wirken auch Seide, Wolle, Baumwolle und viele andere Stoffe.

Daß die reduzierende Wirkung der H e f e n - r e d u k t a s e tatsächlich enzymatischer Natur ist, konnte W. P a l l a d i n⁷⁹⁾ durch Parallelversuche mit gekochten und ungekochten Zymolösungen nachweisen. Nur letztere vermochten aus Natriumselenitlösungen rotes Selen abzuscheiden. Bei Gegenwart von Glucose ist die Reduktionswirkung stark verringert (auch gegenüber Methylenblaulösungen), Saccharose hemmt die Wirkung weniger stark, Mannit, Milchzucker, Glycerin gar nicht. J. G r ü ß⁸⁰⁾ kommt auf Grund von Capillarisationsversuchen mit Hefesaft zu der Ansicht, daß der H e f e h y d r o g e n a s e bei der alkoholischen Gärung eine aktive Rolle zufällt. Bei der Capillarisation gibt mit Wasser verdünnter Glycerinauszug aus zerriebener obergäriger Preßhefe auf Filterpapier eine Capillarisationszone, die ihrer ganzen Breite nach Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, am energischsten in der Randzone. Tetramethyl-p-

phenyldiaminchlorhydrat wird nur im inneren Teil gefärbt, ebenso Ursoltartrat. Durch aufeinanderfolgende Extraktion mit Glycerin, Wasser und Chloroformwasser lassen sich der Hefe etwas Peroxydase, Oxydase und wiederum Peroxydase entziehen.

In einer Arbeit „A t m u n g u n d t o t e O x y d a t i o n d e r H e f e“ zeigt V. G r a f e⁸¹⁾, daß tote Oxydation, d. h. Gaswechsel unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe bei Hefe noch zu beobachten ist, wenn dieselbe bis 190° erhitzt wurde. Erst nach Erhitzen bis 205° hört diese Oxydationserscheinung völlig auf.

Nach J. E f f r o n t⁸²⁾ ist die von E h r l i c h⁸³⁾ zuerst beobachtete U m w a n d l u n g v o n A m i n o s ä u r e n i n A l k o h o l e der Wirkung eines von ihm Amidase genannten Enzyms zuzuschreiben, dessen Vorkommen aber in untergärtigen Hefen noch nicht sichergestellt sei. H. P r i n g s h e i m⁸⁴⁾ kann mit Acetondauerhefe keine Aminosäurespaltung erzielen, demnach müßte das Enzym durch die Acetonbehandlung zerstört werden. Liegen racemische Gemische optisch aktiver Aminosäuren vor, so werden die beiden Komponenten, wie E h r l i c h⁸⁵⁾ zeigt, verschieden stark angegriffen, so daß die Reaktion zur Gewinnung optisch-aktiver Aminosäuren aus racemischen Gemischen benutzt werden kann. Eine längere Arbeit über Gärung veröffentlicht wiederum A. S l a t o r⁸⁶⁾. Er stellt bezüglich der Gärfähigkeit die vollkommene Gleichwertigkeit von Glucose und Fructose fest. Galaktose ist nicht, wie lange Zeit angenommen wurde, für alle Hefen vergärbar. Die Vergärungsgeschwindigkeit schwieriger hydrolysierbarer Polysaccharide, Dextrin u. dgl., hängt von der Hydrolysegeschwindigkeit ab. Daß Milchsäure bei der alkoholischen Gärung eine wesentliche Rolle (als Zwischenprodukt) spielt, bestreitet Verf. aufs neue. Bei diesen Versuchen benutzte Apparat⁸⁷⁾ kann auch zur Gärkraftbestimmung von Hefen Verwendung finden.

A. L e b e d e w⁸⁸⁾ fand in mit Hefepreßsaft vergorenen Zuckerlösungen geringe Mengen F o r m - a l d e h y d , der seiner Ansicht nach durch Reduktion von Kohlendioxyd entstanden sein kann. Es ist gegen Ende der Gärung eine starke Absorption dieses Gases zu beobachten.

Als Z w i s c h e n p r o d u k t d e r a l k o h o l i s c h e n Gärung ist nach P. B o y s e n J e n s e n⁸⁹⁾ das D i o x y a c e t o n zu betrachten, das sich einwandfrei in vergorenen Flüssigkeiten in geringen Mengen nachweisen läßt, und dessen Vergärbarkeit durch Hefe zu Alkohol und Kohlensäure beobachtet wurde. Nach G. P a r i s und T. M a r s i g l i a⁹⁰⁾ findet bei der Alkoholgärung eine R e d u k t i o n v o n N i t r a t e n zu niederen Stick-

⁷³⁾ Diese Z. **20**, 875 (1907).

⁷⁴⁾ Proc. royal Soc. Ser. B. **80**, 299.

⁷⁵⁾ Biochem. Zeitschr. **9**, 415.

⁷⁶⁾ Biochem. Zeitschr. **9**, 255.

⁷⁷⁾ Diese Z. **21**, 1311 (1908).

⁷⁸⁾ Biochem. Zeitschr. **9**, 436.

⁷⁹⁾ Z. physiol. Chem. **56**, 81.

⁸⁰⁾ Ber. Deutsch. Bot. Gesellsch. **26a**, 191; Wochenschr. f. Brauerei **25**, 66.

⁸¹⁾ Allg. Z. f. Bierbrauerei **36**, 377.

⁸²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 779.

⁸³⁾ Diese Z. **20**, 875 (1907).

⁸⁴⁾ Biochem. Zeitschr. **12**, 15.

⁸⁵⁾ Biochem. Zeitschr. **8**, 438.

⁸⁶⁾ J. chem. soc. **93**, 217.

⁸⁷⁾ J. Soc. Chem. Ind. **27**, 653.

⁸⁸⁾ Biochem. Zeitschr. **10**, 454.

⁸⁹⁾ Ber. Deutsch. Bot. Gesellsch. **26a**, 666.

⁹⁰⁾ Staz. sperim. agric. **41**, 223.

stoff-Sauerstoffverbindungen statt. Die Reaktion tritt bisweilen stark, in anderen Fällen nur schwach ein. Bei Luftgegenwart vermag Hefe aus Äthylalkohol, wie Trilla^t⁹¹⁾ zeigt, Aldehyd zu bilden. Nach einer weiteren Arbeit desselben Verf. gemeinsam mit Sauton⁹²⁾ wird gezeigt, daß diese Aldehydbildung durch lebende Hefe am stärksten ist, durch Hitze oder Antiseptica getötete Hefe besitzt viel geringeres Oxydationsvermögen, dem Preßsaft fehlt es vollkommen. Höhere Alkohole vermag auch lebende Hefe nicht zu oxydieren.

Bei der Buttersäuregärung von Glycerin und von Glucose durch den *Bacillus butylicus* entstehen nach E. Buchner und J. Meisenheimer⁹³⁾ in beiden Fällen n-Butylalkohol, Äthylalkohol, n-Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Kohlendioxyd, Wasserstoff. Säuren entstehen in überwiegender Menge aus Glucose, bei der Glycerinvergärung überwiegen die Alkohole.

Zu der Frage der Bedeutung der Kalksalze im Brauwasser⁹⁴⁾ liegen wiederum einige Arbeiten vor, so von F. Hayduck und K. Schücking⁹⁵⁾. Der Kalkbedarf der Hefen ist sehr gering, 1 g Kalksalze auf ein hl Würze vermag diesen Bedarf zu decken. Auf die Gäraktivität hat der Kalkgehalt der Hefen allem Anschein nach keinen Einfluß. Zusatz von Calciumbicarbonat zur Würze verbessert den Bruch, eine Wirkung, die Gips nicht zeigt. Ein Calciumcarbonatzusatz zum Maischwasser verbessert die Gärungserscheinungen und verkürzt die Gärdaue. Bei Versuchen im Großen kann F. Schoenfeld⁹⁶⁾ den günstigen Einfluß von Calciumcarbonat auf die Gärerscheinungen bestätigen, doppeltkohlensaures Natrium zeigte die gleiche günstige Wirkung nicht, beide Stoffe erhöhen den Vergärungsgrad und verursachten eine Zufärbung des Bieres. Nach Mitteilungen aus dem Laboratorium einer Großbrauerei⁹⁷⁾ liefert calciumbicarbonathaltiges Weichwasser aromatischer schmeckendes Malz wie Gips- oder Kalkwasser, beim Maischen liefert das Bicarbonatwasser süßere, dunklere, aber schwerer verzuckernde Würzen als Gipswasser. Qualitativ fielen die Gipswasserbiere am besten aus, die Bicarbonatwasserbiere waren weiter vergoren, daher extraktärmer und alkoholreicher.

Einen Untersuchungsgang für die biologische Analyse von Betriebshefen gibt F. Stockhausen⁹⁸⁾ an. Ein Apparat zur kontinuierlichen Hefereinzucht von W. Cobitz⁹⁹⁾ soll die Infektionsgefahr infolge Wegfalls der wiederholten Impfungen aufs äußerste beschränken. Milchsäurehaltige Biere erzielt K. Scholviens¹⁰⁰⁾ durch Säubern der Würzen mittels Milchsäurebakterien, deren Tätigkeit nach Erreichung des gewünschten Sauerungs-

grades durch Abkühlung unterbrochen wird. Durch Anstellen mit Unterhefe wird darauf die alkoholische Gärung eingeleitet.

Eine zusammenfassende geschichtliche Darstellung der Erfindungen auf dem Gebiete der Gärerbottiche mit Zubehör gibt R. Heinzelmann¹⁰¹⁾. Wie Ehrlich¹⁰²⁾ gezeigt hatte, entspringt die Aminosäurespaltung durch Hefe in Fuselalkohole und Ammoniak dem Ammoniakbedürfnis der Hefe; H. Pringsheim¹⁰³⁾ verwertet diese Beobachtung technisch im Brennereibetrieb, indem er durch Zusatz von 500 g Ammoniumsulfat zu einem 2000 l-Bottich die Fuselölbildung von 5 l auf 21 herabsetzt.

Über Rum aus Rohrzuckermassen auf den Bonininseln berichtet K. Saito¹⁰⁴⁾. Dieser Rum enthält nur 38—39 Vol.-% Alkohol. Die Vergärung der Melassen geschieht durch einen Anschein nach mit *Pichia californica* identische Hefe, die nur Glucose und Fructose zu vergären vermag.

W. Antoni¹⁰⁵⁾ fängt bei der Alkoholbestimmung vergorener Flüssigkeiten das Destillat im selben besonders gestalteten Pyknometer auf, das zum Abmessen der zu destillierenden Flüssigkeit gedient hat. Anleitungen zum Gebrauch des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung vergorener Maischen geben R. Wagner, F. Schultze und J. Rübb¹⁰⁶⁾ und A. Frank-Kamenetzky¹⁰⁷⁾.

E. Pozzi-Escot¹⁰⁸⁾ will die Hefe der Brennereien und Brauereien durch Verarbeitung auf Eiweißstoffe verwerten, die in der Technik als Klärmittel Verwendung finden sollen. Zur Verwertung von Rübenschlemmen schlagen F. Verbière und E. Darras-Verbière¹⁰⁹⁾ vor, diese in festes Düngemittel zu verwandeln, unter Umständen ließe sich auch noch Glycerin daraus mit Vorteil gewinnen.

Eine große Anzahl verschiedener Aufguss-systeme zur Schnellessigfabrikation werden im Berichtsjahre in der Deutschen Essigindustrie besprochen: Paderborner System¹¹⁰⁾, Popperisches System¹¹¹⁾, Fringsche Systeme¹¹²⁾, Martins H-System¹¹³⁾, System M. Israel¹¹⁴⁾, System Strube-Henneberg¹¹⁵⁾.

(Schluß folgt.)

⁹¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 645.

⁹²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **147**, 77.

⁹³⁾ Berl. Berichte **41**, 1410.

⁹⁴⁾ Diese Z. **21**, 1313 (1908).

⁹⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 241.

⁹⁶⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei **11**, 58.

⁹⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 586.

⁹⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 637.

⁹⁹⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 641.

¹⁰⁰⁾ D. R. P. 193 913.

¹⁰¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 461.

¹⁰²⁾ Diese Z. **20**, 875 (1907).

¹⁰³⁾ Biochem. Zeitschr. **10**, 490.

¹⁰⁴⁾ Zentralbl. f. Bakt. II, **21**, 675.

¹⁰⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **30**, 1276.

¹⁰⁶⁾ Chem.-Ztg. **32**, 297.

¹⁰⁷⁾ Chem.-Ztg. **32**, 569.

¹⁰⁸⁾ Bll. de l'ass. des chim. de Sucr. et Distill. **25**, 961.

¹⁰⁹⁾ Bll. de l'ass. des chim. de Sucr. et Distill. **25**, 767.

¹¹⁰⁾ Essig-Ind. **12**, 33.

¹¹¹⁾ Essig-Ind. **12**, 98.

¹¹²⁾ Essig-Ind. **12**, 105, 322, 378.

¹¹³⁾ Essig-Ind. **12**, 163, 281.

¹¹⁴⁾ Essig-Ind. **12**, 227.

¹¹⁵⁾ Essig-Ind. **12**, 249.