

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 305—328

Aufsatzteil

30. Mai 1913

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1912.

Von O. MOHR.

(Eingeg. 15./4. 1913.)

I. Chemie der Rohstoffe.

Während der trockene Sommer des Jahres 1911 stickstoffarme, dem Aussehen nach qualitativ recht gute Gersten gebracht hatte, die aber beim Verarbeiten unerwartet Schwierigkeiten bereiteten — W. Windisch¹⁾ bezeichnete sie als „unterreif“, A. Reichard²⁾ schiebt ebenfalls die Schuld der schwierigen Verarbeitbarkeit auf unnormale Ausbildung der Zellen nebst Inhaltstoffen — liefert, wie sich aus Arbeiten von O. Neumann³⁾, F. Wieninger⁴⁾ und G. Fries⁵⁾ übereinstimmend ergibt, das Berichtsjahr Gersten mit höherem Eiweißgehalt und vor allem wesentlich höherem Wassergehalt, so daß der Stärke- bzw. Extraktgehalt nicht die hohen Werte wie im Vorjahr erreicht. Interessant ist die Beobachtung R. Seibrigers⁶⁾, daß bei diesen Gersten des öfteren die sonst meist zu beobachtende Reziprozität zwischen Stickstoff- und Extraktgehalt nicht besteht.

Modifikationen der Methoden zur Extraktbestimmung in Gersten schlagen R. Seibriger⁷⁾ und L. Groß und H. Geismann⁸⁾ vor. Ersterer hat seine Methode⁹⁾ mittels Gerstenaufschließer etwas vereinfacht und abgekürzt, letztere geben eine Vereinfachung der Grafchen Methode an. O. Wenglein¹⁰⁾ ist der Ansicht, daß die Stärkebestimmung, und zwar auf polarimetrischem Weg, der Gerstenextraktbestimmung vorzuziehen sei.

C. Bleisch und H. Leberle¹¹⁾ haben durch Lagerversuche, mit mälzbarer Gerste, die sich über eine Zeitdauer von drei Monaten erstreckten, festgestellt, daß die Handelsanalyse zu Beginn und am Ende der Lagerperiode keinen Unterschied in den analytischen Bewertungsmomenten erkennen läßt.

T. Chrzaszcz und K. Terlikowski¹²⁾ berichten über umfangreiche Versuche zur Trennung der Stärke verzuckernden und der Stärke verflüssigenden Kraft der Getreideamylase. Fraktionierte Fällung von Amylaselösungen mit Ammonsulfat ergibt Amylasepräparate, deren Prüfung auf Verzuckerungs- und auf Verflüssigungskraft für die Gegenwart eines verflüssigenden und eines verzuckernden Enzyms spricht. Die Dextrinbildung wird nach Ansicht der Vff. durch ein weiteres Enzym verursacht; als viertes, in der Amylase enthaltenes Enzym, dessen Wirkung die Untersuchungen der Amylase sehr erschwert, ist die Amylokoagulase zu nennen.

In einer Arbeit über den Gerbstoff in der Samenhaut des Gerstenkorns vertritt A. Reichard¹³⁾ die Ansicht, daß dieser Gerbstoff als die Ursache der Semipermeabilität der Samenhaut zu betrachten ist. Stoffe,

welche den Gerbstoff in den Solzustand überzuführen vermögen, können durch die Haut ins Korninnere eindringen, Stoffe, welche auf den Gerbstoff koagulierend wirken, dagegen nicht. Eine weitere Arbeit desselben Vf.¹⁴⁾ beschäftigt sich mit den Gerbstoffreaktionen und deren brautechnischen Bedeutung. Der leicht lösliche Hopfengerbstoff ist ein Gemisch von verschiedenen Gerbstoffen, deren einer mit Eisensalzen eine intensiv grüne Färbung gibt, deren anderer sich mit dem gleichen Reagens nur schwach grün färbt. Der erstere wirkt stärker eiweißfällend. Die Gerstenspelzen enthalten ebenfalls einen eisengrünen Gerbstoff, in der Samenhaut findet sich ein eisenbläuer Gerbstoff. Weitgehende Entfernung des Malzgerbstoffes ergibt milderen Würzegeschmack, aber die Vollmundigkeit des Bieres leidet.

Der Gehalt des Hopfens an Bitterstoffen nimmt nach Beobachtungen von C. Bradley und H. Tartar¹⁵⁾ während des Reifens zu, dabei verschiebt sich das Verhältnis zwischen α - und β -Harz sehr zugunsten des ersteren. Der Gehalt an den übrigen Hopfenstoffen ändert sich in der Reifeperiode nur unbedeutend. W. Rommel¹⁶⁾ zeigt in einer Arbeit über die bakterienhemmende Wirkung des Hopfens, daß die Bitterstoffe, so wie sie sich im Biere finden, am wirksamsten sind, und daß die Bitterstoffe in der bei der Gärung ausgeschiedenen Harzdecke weniger wirksam sind.

E. Moufang und A. Scheer¹⁷⁾ haben ihre Versuche über Hopfenbonitierung auf analytischen Weg¹⁸⁾ fortgesetzt. Die aus Hopfen erhaltene Extraktmenge (bezogen auf Trockensubstanz) schwankt zwischen 25 und 36%, die in Eiweiß umgerechnete Stickstoffmenge betrug 7–20% des Extrakts, sehr große Unterschiede ergaben sich für verschiedene Hopfensorten in der durch Barythydrat abspaltbaren Ammoniakmenge aus dem Extrakt.

Einen ausführlichen Bericht über die Ergebnisse der Anbauversuche der deutschen Kartoffelkulturstation im Jahr 1911 erstattet C. v. Eckenbrecher¹⁹⁾. Danach betrug der Durchschnittsstärkegehalt 18,2% gegen 17,4% im Vorjahr. Der höchste beobachtete Gehalt war 26,8%. Dieser Arbeit schließt J. F. Hoffmann²⁰⁾ Mitteilungen über Kartoffeluntersuchungen der Ernte 1911 an. Danach zeigte der Eiweißgehalt der Kartoffeln, zwischen 6,5 und 17,6%, bezogen auf Trockensubstanz, schwankend, keine nennenswerten Unterschiede gegen das Vorjahr. Die Hydrolyse von Kartoffeleiweiß ergibt nach B. Sjölema und J. J. Rinkes²¹⁾ auf 100 g Eiweiß: 1,8 g Ammoniak, 2,3 g Histidin, 4,2 g Arginin, 3,3 g Lysin, 4,4 g Cystin, 4,6 g Glutaminsäure, 3,0 g Prolin, 4,9 g Alanin, 12,2 g Leucin, 1,1 g Valin, 8,2 g Valin + Alanin, 1,9 g Valin + Leucin, 3,9 g Phenylalanin, 4,3 g Tyrosin.

Mittels Malz verzuckertes Bananennmehl läßt sich nach C. Nagel²²⁾ mit günstigem Erfolg als Rohstoff für Spiritus- und Hefegewinnung verwenden, nach demselben Vf.²³⁾ können auch in Stücken getrocknete Bananen bei teuren Preisen für andere Rohstoffe vorteilhaft auf Spiritus verarbeitet werden.

¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 160; Angew. Chem. 25, 1102.

²⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 337.

³⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 516.

⁴⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 417.

⁵⁾ Ibid. 35, 548.

⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 573; Angew. Chem. 26, II, 141.

⁷⁾ Ibid. 29, 297; Angew. Chem. 25, 2277.

⁸⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 157; Angew. Chem. 25, 1595.

⁹⁾ Angew. Chem. 23, 1968.

¹⁰⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 65, 80; Angew. Chem. 25, 925.

¹¹⁾ Ibid. 35, 101; Angew. Chem. 25, 1149.

¹²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 590; Angew. Chem. 26, II, 140.

¹³⁾ Z. f. Kolloide 10, 214; Angew. Chem. 25, 2277.

¹⁴⁾ Ibid. 10, 209; Angew. Chem. 25, 2276.

¹⁵⁾ J. Ind. Eng. Chem. 4, 591.

¹⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 569; Angew. Chem. 26, II, 145.

¹⁷⁾ Ibid. 29, 261; Angew. Chem. 25, 2280.

¹⁸⁾ Angew. Chem. 25, 184.

¹⁹⁾ Z. f. Spiritusind. 1912, Ergänzungsheft 3.

²⁰⁾ Ibid. Ergänzungsheft 61.

²¹⁾ Z. physiol. Chem. 76, 369.

²²⁾ Z. f. Spiritusind. 35, 185; Angew. Chem. 25, 1599.

²³⁾ Ibid. 25, 341; Angew. Chem. 25, 2287.

II. Verarbeitung der Rohstoffe.

(Mälzen und Malz, Maische- und Würzebereitung.)

In Schlußbetrachtungen zu seiner vorjährigen Arbeit über das Einweichen der Gerste²⁴⁾ vertritt O. Fürnrohr²⁵⁾ die Ansicht, daß der Keimungsbeginn durch oxydative Vorgänge und nicht, wie Moufang annimmt, durch Wärmewirkung verursacht wird, da in Kohlendioxidatmosphäre Gerste auch bei günstigen Wasser- und Temperaturverhältnissen nicht zum Wachstum gebracht werden könne.

Wie C. Bleisch²⁶⁾ in einer Arbeit über die Höhe der Abdarrtemperatur und ihren Einfluß auf einige Eigenschaften der Malze zeigt, verhielten sich die Gersten des Jahres 1911 bei der Vermälzung auch insofern unnormal, als die Entwicklung des Aromas bayrischer Malze erst bei hoher Abdarrtemperatur eintrat. Als Folge dieser notwendigen hohen Abdarrtemperatur ergab sich eine Verschlechterung des Verzuckerungsvermögens, und zwar sowohl beim Laboratoriumversuch wie in der Praxis. Der Unterschied zwischen Extraktausbeute aus Grobschrot und aus Feinmehl ist sehr viel höher als normal. Nach C. I. Lintner²⁷⁾ spielen bei der Bildung der Farb- und Aromastoffe im Malz allem Anschein nach Reaktionen zwischen Zuckerarten und Aminosäuren eine wichtige Rolle. Die Reaktion setzt in der Wärme ein, und unter Kohlensäureentwicklung treten dunkelgefärbte Reaktionsprodukte auf.

Eine Reihe von Arbeiten gibt wertvolles Material zur Kenntnis der Eigenschaften der Malzdiastase. So zeigt eine Arbeit von M. Lisbonne und E. Vulquin²⁸⁾, daß ein vollständiges Beseitigen der Mineralbestandteile der Malzdiastase durch elektrische Dialyse der Diastase das Verzuckerungsvermögen vollständig nimmt. Ein Zusatz von Elektrolyten (NaCl, KCl, CaCl₂, KNO₃ usw.) stellt das Verzuckerungsvermögen zum großen Teil wieder her. Bei der Dialyse wandert die Diastase zur Kathode. E. C. von Heyl²⁹⁾ hat sich mit dem Studium der Einwirkung von Kaliumphosphaten auf die Diastase beschäftigt. Das primäre Kaliumphosphat erwies sich als fördernd für die Wirkung und konservierend auf die Diastase. Sekundäres Kaliumphosphat hemmt frischen Malzauszug, aktiviert aber alte Enzymlösungen. H. van Laer³⁰⁾ hat durch Versuche nachgewiesen, daß in der Diastase ein echter Katalysator vorliegt. Er zeigt nämlich, daß Malzauszug, der bereits verzuckernd gewirkt hat, auf neu hinzugefügte Stärke dieselbe diastatische Wirkung ausübt, wie frisch hergestellter Malzauszug. Derselbe Forscher hat in einer weiteren Arbeit³¹⁾ beobachtet, daß das Erwärmen von Malzauszügen die Wirkung derselben in der Weise modifiziert, daß sich nicht mehr, wie bei frischen Diastase-lösungen, konstante oder zunehmende Geschwindigkeitskoeffizienten ergeben, sondern daß diese mit der Zeit abnehmen. Nach Beobachtung von E. Heusch³²⁾ üben sehr geringe Mengen Salicylsäure auf die diastatische Ver-zuckerung durch Malzauszug eine begünstigende Wirkung aus, die sich aber von der Wirkung äquimolekularer Mengen anderer Säuren charakteristisch unterscheidet. Die günstigere Wirkung der Salicylsäure soll durch die darin enthaltene Phenolhydroxylgruppe bedingt sein.

Nach einer Angabe von E. Moufang³³⁾ treten bei Verwendung von Nickelbechern bei der Malzanalyse nicht selten Metalleiweißtrübungen in der Würze auf.

Die Brauwasserfrage, die bereits im vergangenen Jahre einen breiten Raum in der gärungschemischen

Literatur eingenommen hat, ist auch im Berichtsjahr noch nicht von der Tagesordnung abgesetzt worden. In einem zusammenfassenden Vortrage über diese Frage gibt W. Windisch³⁴⁾ zunächst eine kurze Übersicht über die wichtigsten früheren Arbeiten zu diesem Thema. Er behandelt namentlich die Arbeiten Seyfferts. Die anorganischen Bestandteile werden nach Windisch nach ihrer chemischen Wirkung in 2 Gruppen geteilt: und zwar in chemisch indifferente Salze — hierzu gehören alle Alkalisalze mit Ausnahme der Alkalicarbonate — und in chemisch wirksame Salze, das heißt, solche, die mit den Würzebestandteilen beim Maischen in irgend welche chemische Reaktionen treten. Hierzu gehören: Alkalicarbonate und sämtliche Calcium- und Magnesiumsalze. Die chemisch wirksamen Salze sind wiederum zu teilen in solche, welche die Acidität der Würze beeinträchtigen (Alkali- und Erdalkalicarbonate) und solche, die aciditätsbegünstigend wirken, wie Calciumsulfat, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat, Chlormagnesium. Von besonderer Bedeutung ist das Verhalten der Salze zu den Phosphaten der Würze, welche in erster Linie als Aciditätsbildner anzusehen sind. Calciumcarbonat wirkt aciditäts-schädigend, weil es mit primärem Alkaliphosphat sich in tertiäres Calciumphosphat und Alkalicarbonat umsetzt, welches letzteres mit weiteren Mengen primären Phosphates sekundäres Phosphat bildet. Eine ähnliche Wirkung entfaltet Magnesiumcarbonat. Die sekundären Phosphate mit ihrer alkalischen Reaktion wirken ungünstig auf die enzymatischen Vorgänge in der Maische bzw. Würze. Die aciditätsbegünstigende Wirkung des Calciumsulfats ist bedingt durch seine Fähigkeit, sekundäre Phosphate in primäre umzuwandeln und dabei Alkalisulfat zu bilden. In einer Arbeit, betitelt: Einfluß der im Brauwasser enthaltenen Mineralstoffe, insbesondere der Erdalkalicarbonate auf Malz-, Würze- und Bieracidität und die Enthärtung des Wassers betont E. Prior³⁵⁾ die Kompliziertheit des Zustandekommens der Acidität und deren Beeinflussung durch die Mineralbestandteile des Brauwassers. Die zurzeit zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden reichen nicht aus, um diese Vorgänge völlig aufzuklären. Wie die praktische Erfahrung zeigt, ist es nicht richtig, jedes carbonathaltige Wasser als ungeeignet zu Brauzwecken zu bezeichnen. Auch macht sich bei stark carbonathaltigen Wässern häufig nur ein teilweises Entfernen der Carbonate nötig, um solche Wässer zu verbessern. Besondere Entcarbonisierungsmethoden sind nur in seltenen Fällen erforderlich, meist genügt einfaches Erhitzen des Wassers. An anderer Stelle³⁶⁾ teilt der Vf. ein Verfahren zur Enthärtung des Wassers mit, das darin besteht, daß das vorerwärmte fein verteilte Wasser nach Erhitzen mit Dampf über Koks filtriert und in einem Kühlbecken absetzen gelassen wird. C. Bleisch³⁷⁾ berichtet über eine ungewöhnliche Ausbeuteerhöhung bei Benutzung eines stark gipshaltigen Brauwassers. Die Stammwürzenkonzentration erfuhr eine Erhöhung um rund 0,5° Bé. Der scheinbare Vergärungsgrad sank um 5,6–8,3% gegenüber dem Vergärungsgrad bei Bier aus anderen Wässern. Weiter teilen C. Bleisch und W. Wenzel³⁸⁾ die Ergebnisse von Versuchen mit über das Verhalten von Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure während des Sud- und Gärprozesses unter Berücksichtigung verschieden harter Wässer. Von diesen Ergebnissen mögen folgende hier kurz mitgeteilt sein: der Magnesiumgehalt der Würzen wie der Biere entstammt anscheinend nicht dem Brauwasser, sondern dem Malz. Das Kochen der Maischen verursacht ein starkes Zurückgehen des Calcium- und Magnesiumgehaltes, der Gehalt an Schwefelsäure erfährt dabei keine wesentliche Änderung. Die Gärung ist ohne nachweisbaren Einfluß auf den Gehalt an den genannten Stoffen. Bezüglich der Phosphorsäure beobachteten die Vff., daß beim Sudprozeß ein starkes Löslichwerden von Phosphaten statt-

²⁴⁾ Angew. Chem. 25, 183.

²⁵⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 31. Wochenschr. f. Brauerei 29, 49; Angew. Chem. 25, 603; ibid. 25, 925.

²⁶⁾ Ibid. 35, 257; Angew. Chem. 25, 2278.

²⁷⁾ Ibid. 35, 545.

²⁸⁾ Ann. de la Brass. et Distill. 15, 274.

²⁹⁾ J. prakt. Chem. [2] 86, 433.

³⁰⁾ Bil. Soc. Chim. Belg. 26, 223.

³¹⁾ Ibid. 26, 18. Angew. Chem. 25, 1150.

³²⁾ Arch. Farmacol. sperim. 13, 307.

³³⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 196; Angew. Chem. 25, 1596.

³⁴⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei Berlin 15, 535.

³⁵⁾ Allgem. Z. f. Bierbrauerei 40, 40, 53; Angew. Chem. 25, 603.

³⁶⁾ Ibid. 40, 59; Angew. Chem. 25, 926.

³⁷⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 166; Angew. Chem. 25, 2276.

³⁸⁾ Ibid. 35, 445, 459; Angew. Chem. 26, II, 144.

findet, während die Gärung mit einer Abnahme an Gesamtposphorsäure verknüpft ist.

Die verschiedenen Vormaischtemperaturen geben nach Mitteilung von E. Moufang³⁹⁾ bei gleicher Vormaischdauer verschiedene Maxima für die Extraktausbeute, Gesamteiweiß, Säuregrad, assimilierbares Eiweiß und Vergärungsgrad. Der höchste Säuregrad fällt nicht mit der absolut höchsten Ausbeute zusammen. Säuregrad und Eiweißgehalt gehen parallel. Als günstigste Vormaischtemperatur erwies sich die von 60°. Eine sehr eingehende Arbeit von W. Windisch und H. Reiser⁴⁰⁾ beschäftigt sich mit dem Einfluß der Mälzungsdauer und des Maischverfahrens auf die Zusammensetzung der Würze in bezug auf Eiweißstoffe, Kohlenhydrate und Salze. Der Zweck der Arbeit war, zu ermitteln, ob es möglich ist, aus Langmalz und Kurzmalt durch geeignete Maischverfahren Würzen von gleicher Zusammensetzung zu erhalten, so daß es möglich wäre, die Tennenverluste, mit denen man bei der Herstellung von Langmalz zu rechnen hat, einschränken zu können. Aus den Ergebnissen der Arbeit mag folgendes hier kurz angeführt werden: Würzen aus Malzen beider Art nach der Kongreßmethode hergestellt, enthalten annähernd gleiche Stickstoffmengen, aber die Verteilung des Stickstoffes auf die verschiedenen Gruppen stickstoffhaltiger Würzebestandteile ist eine sehr verschiedene. Bezüglich der Kohlenhydrate erwiesen sich die Langmalzwürzen als maltosereicher, ebenso war der Phosphorsäuregehalt in diesen Würzen ein größerer. Durch Einschaltung von Eiweißrast bei 50° gelang es, aus Kurzmalt Würzen zu erzielen, die praktisch den Langmalzwürzen gleich zusammengesetzt waren, die sich aber von ihnen durch etwas höheren Verzuckerungsgrad auszeichneten, und die weiter einen fortgeschritteneren Phytinabbau zeigten. Die Optimaltemperatur für den Eiweißabbau von 50° bewirkte auch eine Steigerung der Extraktausbeute, bei 60° war der Eiweißabbau bereits wesentlich geringer. Die Wirkung der proteolytischen Malzenzyme bringt nur geringe Mengen unlöslicher Eiweißstoffe in Lösung. Auch der Phytinabbau ist bei 50° am intensivsten. Gegen die von den Vff. benutzte Methode zur Phosphorsäurefällung äußert L. Adler⁴¹⁾ einige Bedenken. Weiter zeigt W. Windisch⁴²⁾, daß die bisweilen beobachteten Unterschiede in Gärkeller- und Sudhausausbeute nicht durch Fehler der Methode der Ausbeutebestimmung bedingt sind, sondern nur infolge unrationeller Arbeit auftreten oder durch prinzipielle Fehler bei der Ausbeutebestimmung vorge täuscht werden.

Die ungewöhnlich hohen Hopfenpreise des Jahres 1911 hatten die Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin zu einem Preisausschreiben veranlaßt, ein Brauverfahren ausfindig zu machen, bei dem eine wesentliche Hopfenerparnis gegenüber dem üblichen Hopfenverbrauch erzielt würde, ohne daß dabei die Qualität und die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigt würde. Dieses Preisausschreiben ist auch Veranlassung zu einer Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten geworden. C. Bleisch⁴³⁾ ist der Ansicht, daß geringe Schwankungen in der Hopfengabe, bis zu 5% und darüber sich in der Bierqualität nicht bemerkbar machen. Bei Benutzung von Hopfenzerreißmaschinen ergibt sich eine mäßige Ersparnis, Hopfenmühlen bringen eine etwas größere mit sich, Hopfenentlaugungsvorrichtungen bringen ungefähr die gleiche Ersparnis wie Hopfenmühlen mit sich, die Ersparnis wird aber noch etwas größer infolge der ausgezeichnet vollständigen Gewinnung der Würze aus den Hopfentrebern. Die wichtigsten Arbeiten aber betreffen das Verhalten der bitteren Harze des Hopfens beim Kochen und ihre Bestimmung. So hat O. Neumann⁴⁴⁾ beobachtet, daß die titrierbaren Mengen Bitterstoffe (sowohl reine Säuren

wie Harze) beim Kochen teilweise verschwinden, daß aber trotzdem der bittere Geschmack der Würzen intensiver wird. Zur analytischen Bestimmung der Bitterstoffe empfiehlt V. ein Verfahren, das Bier bzw. die Würzen mit Äther auszuschütteln, den Äther zu verdampfen, den Rückstand mit Benzol aufzunehmen, mit Wasser zu waschen und dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge zu titrieren. Auch D. Wiegmann⁴⁵⁾ beschäftigt sich in einer Reihe von Arbeiten mit dieser Frage, auch er findet, daß ein Teil der Hopfenbitterstoffe beim Kochen verschwindet bzw. in Form einer nicht bitteren Verbindung mit löslichem Eiweiß übergeht, und daß ein weiterer großer Teil mit dem Eiweiß ausgeschieden wird. Verhältnismäßig geringe Mengen Bitterstoffe gelangen in dem Kühlschiff zur Abscheidung. Stärker sind die Ausscheidungen im Gärbottich. Auch W. kommt zu der Annahme, daß die Höhe des titrierbaren Bitterstoffgehaltes nicht entscheidend ist für das stärkere oder weniger starke Hervortreten des Hopfengeschmacks.

W. Nagel⁴⁶⁾ zeigt, daß die erforderliche Dämpfzeit für Mais und Getreide ohne Schaden für die Alkoholausbeute auf die Hälfte beschränkt werden kann, wenn mit etwas höherem Druck gearbeitet wird.

III. Gärungsorganismen und Gärungsvorgang.

W. Henneberg⁴⁷⁾ berichtet über morphologisch-physiologische Untersuchungen über das Innere von Hefezellen. Bei ruhenden Hefen ist das Plasma meist von dem Vakuolensaft getrennt, während bei arbeitenden Hefen das Plasma mehr oder weniger mit dem Saft vermischt ist. Die Sichtbarkeit des Zellkerns ist ein Zeichen von Magerkeit der Hefen, bedingt durch Mangel an Eiweiß, Fett, Glykogen. Aufnahmevermögen für Farbstoffe deutet kranke und schwache Zellen an. Eine Anzahl von Arbeiten von F. Schönfeld⁴⁸⁾, zum Teil gemeinsam mit K. Hoffmann⁴⁹⁾ und S. Sokolowsky⁵⁰⁾, handelt über die Eigenart der Hefen in Brauereien im Berichtsjahre. Angeblich sollten die Hefen eine sehr schlechte Vermehrung zeigen. Diese Beobachtung ist aber nicht zutreffend, sie erklärt sich aus dem Umstand, daß die Hefe zum großen Teil in Suspension in der vergorenen Würze blieb und sich nicht zu Boden setzte. Bei niedrig vergärenden Hefen war diese Erscheinung weniger zu beobachten. Hier ergaben sich auch gute Ernten an Mutterhefen. Was die chemische Zusammensetzung der Hefe anlangt, so war Eiweiß- und Aschereichtum zu beobachten, namentlich der Kalk- und Magnesiumgehalt war ein beträchtlicher. Der Gehalt an Phosphorsäure dagegen war meist niedriger als in anderen Jahren. Die Schaumhaltigkeit der Kräusen war häufig mangelhaft. Als Ursache ist vielleicht eine stärkere proteolytische Tätigkeit der Hefen anzunehmen.

Untersuchungen von W. Henneberg⁵¹⁾ zeigen, daß in den Handelspreßhefen häufig sehr große Mengen von Kahmhefe vorkommen, deren Wachstum durch niedrige Temperatur, starke Lüftung, geringe Hefenaussaat und schwache Würzekonzentration sehr begünstigt wird. H. Will und I. Scheckenbach⁵²⁾ berichten über Untersuchungen an Sproßpilzen ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und deren Umgebung vorkommen. Es handelt sich in erster Linie um Torulaceen, die ein Gärvermögen gegenüber Glucose, Lävulose, Galaktose, Saccharose, Maltose und Lactose zeigen. Die gebildeten Mengen Alkohol waren manchmal nur sehr gering. Teilweise assimilierten die Torulaarten den Alkohol sehr kräftig. Der Alkoholassimilation parallel ging Säurebildung. A. Osterwalder⁵³⁾ beschreibt eine neue Gärungsmonilia, die er aus vergorenem Apfelwein mit starkem Säurerückgang isoliert hatte. Von

³⁹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 369; Angew. Chem. 25, 2279.

⁴⁰⁾ Ibid. 29, 273 u. ff.; Angew. Chem. 25, 2278.

⁴¹⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 325; Angew. Chem. 25, 2282.

⁴²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 85; Angew. Chem. 25, 927.

⁴³⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 229; Angew. Chem. 25, 2280.

⁴⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 97; Angew. Chem. 25, 1150.

⁴⁵⁾ Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. 52, 233, 663, 1143, 1315.

⁴⁶⁾ Z. f. Spiritusind. 35, 283; Angew. Chem. 25, 2287.

⁴⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 321; Angew. Chem. 25, 2284.

⁴⁸⁾ Ibid. 29, 473, 494; Angew. Chem. 26, II, 142.

⁴⁹⁾ Ibid. 29, 444.

⁵⁰⁾ Ibid. 29, 457.

⁵¹⁾ Z. f. Spiritusind. 35, 365; Angew. Chem. 25, 2284.

⁵²⁾ Zentralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. II, 35, 1.

⁵³⁾ Ibid. II, 33, 258; Angew. Chem. 25, 1599.

besonderem Interesse war die Beobachtung, daß diese Gärungsmonilia im Gegensatz zur *Monilia candida* Rohrzucker auch außerhalb der Zelle zu invertieren vermag.

F. Hayduck und O. Bulle⁵⁴⁾ haben beobachtet, daß ein Zusatz von Zucker zu abgepreßter Brennerhefe diese beim Trocknen bei mäßig hohen Temperaturen vor Zerstörung der Lebens- und Enzymkräfte schützt. Möglicherweise ist die Schutzwirkung darin begründet, daß die Hefe den Zucker als Energiequelle benutzen kann. H. Euler und D. Johansson⁵⁵⁾ haben die Entwicklung des Galaktosegärvermögens bei einer Galaktose nur sehr schwach vergärenden Hefe studiert. Beim Züchten dieser Hefe in Lindnerscher Nährlösung, die Galaktose enthielt, erreichte das Galaktosegärvermögen nach 90 Stunden den höchst erreichbaren Wert und blieb bei weiterer Züchtung der Hefe in Glucoselösung erhalten. Die Anpassung entwickelte sich wesentlich langsamer, wenn die Hefe in stickstofffreier und salzfreier reiner Galaktoselösung gezüchtet wurde. Nach weiteren Arbeiten von H. Euler gemeinsam mit B. Palm⁵⁶⁾ ist die Vermehrung von Hefen in Lösungen eines nicht vergärbaren Disaccharides und einer vergärbaren Hexose gleichartig. Die Zuwachsgeschwindigkeit in Milchsüßzuckerlösung steigt allmählich. Die Beschleunigung wird aber durch Zugabe ganz geringer Mengen von Ferri-, Mangano-, Zinksulfat oder Fluornatrium verhindert. Sind aber organische Stoffe vorhanden, welche mit Eisen komplexe Verbindungen bilden können, so verträgt die Hefe sehr große Mengen von Eisensalzen. P. Lindner⁵⁷⁾ berichtet über weitere Gärversuche mit verschiedenen Heferassen und verschiedenen Zuckerarten. Ferner hat derselbe Vf.⁵⁸⁾ die Assimilierbarkeit von Säure-, Bier- und Würzedextrinen durch verschiedene Hefen und Schimmelpilze untersucht. Es handelt sich dabei um die vom Vf. seinerzeit mit Mohr⁵⁹⁾ auf ihre Vergärbarkeit geprüften Dextrine. Bei einer Reihe stark vergärender Hefen gingen Assimilation und Vergärbarkeit parallel, andere Hefen und Schimmelpilze assimilierten Würzedextrin, ohne es zu vergären. Die Froberg-Hefen assimilieren die Dextrine gut, Saazhefen dagegen überhaupt nicht. Essigsäureäthylester kann nach H. Will und R. Heuss⁶⁰⁾ bei mangelnder anderer Kohlenstoffnahrung den meisten Sproßpilzen als Kohlenstoffnahrung dienen. P. Lindner und S. Cziser⁶¹⁾ zeigen, daß auch Äthylalkohol ein mehr oder weniger guter Nährstoff für zahlreiche Hefen und Schimmelpilze sein kann, während, wie Lindner⁶²⁾ in einer weiteren Arbeit dartut, Methylalkohol von den gleichen Organismen nicht assimiliert werden kann. Nach A. Kossowicz⁶³⁾ kann sich eine Reihe von Hefen, *Monilia candida* und *Oidium lactis* in stickstofffreien Nährlösungen unter Assimilierung von Luftstickstoff entwickeln. Weiter hat A. Kossowicz gemeinsam mit W. Loew⁶⁴⁾ das Verhalten von Hefen und Schimmelpilzen gegen Natriumthiosulfat untersucht. Es zeigt sich, daß die Hefen das Thiosulfat unter Schwefelwasserstoffabspaltung als Schwefelquelle benutzen können. Die Schimmelpilze zeigen ein sehr wechselndes Verhalten gegen Thiosulfat, zum Teil assimilieren sie es, ohne daß dabei Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure gebildet wird, oder daß eine Schwefelablagerung stattfindet, zum Teil werden dabei diese Stoffe gebildet.

In einer Arbeit über die Hopfenempfindlichkeit verschiedener Heferassen teilt W. Rom-

mel⁶⁵⁾ mit, daß der Vergärungsgrad durch verschieden hohe Hopfengaben nicht beeinflusst wird. In einem Gemisch von hoch und niedrig vergärenden Hefen wird durch starke Hopfengabe die niedrig vergärende Heferasse begünstigt. Eine Schädigung der Hefen durch das sie umgebende Medium tritt nach B. Kisch⁶⁶⁾ dann ein, wenn dieses Medium eine Oberflächenspannung besitzt, die geringer ist als die Hälfte der Oberflächenspannung Wasser zu Luft. Säuren schädigen, sobald sie sich in einer Konzentration finden, die $\frac{1}{10}$ normal übersteigt. Diese Schädigungen sind irreversibel. Sie werden vielleicht dadurch bedingt, daß die Zellhaut stark oberflächenaktive Stoffe, Lecithin, Cholesterin u. dgl. enthält.

Th. Bokorny⁶⁷⁾ veröffentlicht eine sehr umfangreiche Arbeit über den Einfluß zahlreicher Salze der verschiedensten Metalle auf Hefen und andere Pilze, aus der hier nur die eine Beobachtung erwähnt sein mag, daß für die Entwicklung der Hefe Kalium unbedingt erforderlich ist und sich nicht durch Rubidium ersetzen läßt. Wohl aber wirken bei Kaliumgegenwart Rubidium- und Caesiumsalze günstig auf die Entwicklung, während Lithiumsalze die Vermehrung hemmen. Uransalze üben nach H. Agulhon und R. Saazerac⁶⁸⁾ eine stark hemmende Wirkung auf die alkoholische Gärung aus. Die Bildung flüchtiger Säure wird dabei stark gesteigert. Auch die Säurebildung der Essigpilze wird durch geringe Mengen von Uransalzen gefördert. Nach E. Kayser⁶⁹⁾ kann sich Hefe an Uransalze gewöhnen. In verschwindenden Mengen üben sie nach dessen Beobachtung eine anregende Wirkung aus und steigern die Alkoholausbeute. Die anregende Wirkung der Fettsäuren auf die Hefegärung erreicht nach F. Johannessohn⁷⁰⁾ ihr Optimum bei einer Konzentration von $\frac{1}{450}$ -normal. Höhere Konzentrationen hemmen bzw. heben die Gärung vollständig auf. Diese Aufhebung bedeutet zunächst noch nicht Tötung der Hefe, denn eine Entfernung der Säuren stellt das Gärvermögen wieder her. A. Harden und S. G. Paine⁷¹⁾ berichten über die Wirkung gelöster Substanzen auf die Selbstgärung der Hefen. Nach ihren Beobachtungen verläuft die Selbstgärung in Chlornatriumlösung rascher als in reinem Wasser, aber die dabei entwickelte Kohlensäuremenge ist in beiden Fällen nach 60 Stunden die gleiche. Andere Chloride haben eine ähnliche Wirkung. Die Gärung von Glucose dagegen wird durch Chlornatrium verlangsamt. Teilweise entwässerte Hefen, oder solche, die mit Toluol oder wässrigem Alkohol behandelt wurden, zeigen eine schnellere Selbstgärung.

A. Kayser⁷²⁾ hat geprüft, in welcher Weise das Äthylacetatbildungsvermögen gewisser wilder Hefen durch die Art der Stickstoffnahrung beeinflusst wird. Die Darreichung von Stickstoffnahrung in Form von Malzkeimen gab die höchste Ausbeute. Bezüglich des Einflusses von Pepton-, Amid- und Ammoniakstickstoff zeigen die untersuchten Hefen verschiedenes Verhalten.

Eine zusammenfassende Darstellung der derzeitigen Kenntnisse der Chemie der Hefe gibt P. Schulz⁷³⁾. Einige Arbeiten von F. Schönfeld und W. Hirt⁷⁴⁾ untersuchen die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung untergäriger Betriebshefe und ihrem Verhalten bei der Gärung. Es ergab sich, daß die Bruchhefen höheren Eiweißgehalt zeigen als die Staubhefen, ebenso ist ihr Gehalt an Asche, Phosphorsäure und Magnesia ein höherer, dagegen der Glykogengehalt geringer.

⁵⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei **29**, 489; Angew. Chem. **26**, II, 143.

⁵⁵⁾ Z. physiol. Chem. **78**, 246.

⁵⁶⁾ Ibid. **81**, 59.

⁵⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei **29**, 252.

⁵⁸⁾ Ibid. **29**, 541; Angew. Chem. **26**, II, 144.

⁵⁹⁾ Angew. Chem. **24**, 2131.

⁶⁰⁾ Z. ges. Brauwesen **35**, 128; Angew. Chem. **25**, 1597.

⁶¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei **29**, 1; Angew. Chem. **25**, 651.

⁶²⁾ Z. f. Spiritusind. **35**, 185, 428; Angew. Chem. **25**, 1599.

⁶³⁾ Z. Gärungsphysiol. **1**, 253; Angew. Chem. **25**, 2285.

⁶⁴⁾ Ibid. **2**, 78.

⁶⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei **29**, 429; Angew. Chem. **25**, 2285.

⁶⁶⁾ Biochem. Z. **40**, 152.

⁶⁷⁾ Zentralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. II, **35**, 118; Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. **52**, 113, 709, 1469, 1905, 2867.

⁶⁸⁾ Bull. Soc. Chim. **11**, 868.

⁶⁹⁾ Compt. rend. **155**, 246.

⁷⁰⁾ Biochem. Z. **47**, 97.

⁷¹⁾ Proc. Royal Soc. London, B, **84**, 448.

⁷²⁾ Compt. rend. **55**, 185.

⁷³⁾ Wochenschr. f. Brauerei **29**, 501 u. ff.; Angew. Chem. **26**, II, 142.

⁷⁴⁾ Ibid. **29**, 157, 174; Angew. Chem. **25**, 1597.

Weiter ist für die Bruchhefen ein niedrigeres spezifisches Gewicht charakteristisch. Calciumcarbonatgehalt des Brauwassers begünstigt die Bruchbildung. In einer weiteren Arbeit zum gleichen Thema zeigt F. Schönfeld⁷⁵⁾ ferner, daß die Bruchhefen ein stärkeres Assimilationsvermögen für Magnesia, aber ein geringeres für Kalk besitzen, daß aber auch hoch vergärende Staubhefen zur Aufstapelung von Eiweiß und Asche bzw. Phosphorsäure neigen, wenn auch nicht in dem Maße wie Bruchhefen. Für schwach vergärende Staubhefen ist der Kalkreichtum charakteristisch. Zu starke Kalkansammlung hat Degeneration der Hefe zur Folge. Die Bildung von Glykogen in der Hefe ist nach D. Bruschi⁷⁶⁾ nicht, wie Cremer⁷⁷⁾ angenommen hatte, ein enzymatischer Vorgang, sondern findet ausschließlich in wachsender Hefe statt. A. Harden und W. Young⁷⁸⁾ geben Methoden zur Darstellung von Glykogen und Hefegummi aus Hefe an, das erhaltene Glykogen war stickstofffrei und fast frei von Asche. Der Gummi $[\alpha]_D = +66,76^\circ$, gibt bei der Hydrolyse einen Zucker $[\alpha]_D = +12,8^\circ$, der ein Phenylhydrazon F. 189–190° liefert. P. A. Levene und F. B. La Forge⁷⁹⁾ haben ihre Arbeiten über die Hefenucleinsäure fortgesetzt. Die Pyrimidinkomplexe dieser Säure sind gegen hydrolysierende Einflüsse sehr viel widerstandsfähiger als die Purinkomplexe. Mit Salzsäure geben sie nur langsam Furfurol, dessen Menge dafür spricht, daß im Pyrimidinkomplex Ribose und Base in äquimolekularen Mengen vorhanden sind. Nach Beobachtungen von W. Jones⁸⁰⁾ entsteht aus Hefenucleinsäure durch enzymatische Einwirkung von Schweinepankreasextrakt Guanylsäure. J. A. Mandel und E. K. Dunham⁸¹⁾ haben aus Hefe einen Stoff der Formel $C_{11}H_{15}O_5N_5$ isoliert, der durch Hydrolyse mittels Schwefelsäure in Adenin und eine Hexose gespalten wird.

Von Arbeiten, welche Hefeenzyme betreffen, mögen zunächst einige Erwähnung finden, welche die Invertase betreffen. So zeigen H. Euler und H. Meyer⁸²⁾, daß eine Vorbehandlung der Hefe mit Lindnerscher Nährlösung die Invertasewirkung sehr stark steigert, gleichgültig, ob die Nährlösung Rohrzucker oder Glucose enthält. Die Art der benutzten Stickstoffnahrung: Asparagin, Glykokoll, Ammoniumsulfat ließ keinen erheblichen Einfluß auf die Enzymbildung erkennen. Übertragung der Hefe in eine zweite Nährlösung regt eine weitere Steigerung der Enzymbildung an, die aber langsamer das Maximum erreicht. Es sind zwei Arten von Enzymbildung zu unterscheiden, eine spezifische durch Gewöhnung an das Substrat und eine generelle, bei der eine Vorbehandlung mit dem betreffenden Substrat nicht erforderlich ist.

Wie H. Euler in einer weiteren Arbeit mit D. Johansson⁸³⁾ mitteilt, wird die Invertasebildung durch Glucose sogar etwas stärker gesteigert als durch Rohrzucker. Die Enzymbildung läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$k_{EB} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

(k_{EB} = Enzymbildungskonstante, x = die zurzeit vorhandene, a = die überhaupt erreichbare Enzymmenge).

V. Birckner⁸⁴⁾ hat in einem californischen „steam beer“ ein glykolytisches Enzym gefunden, das Glucose unter Bildung von Säuren (noch nicht identifiziert) und starker Dunkelfärbung der Lösungen zerstört. Die Tätigkeit der proteolytischen Hefeenzyme wird nach N. Iwanow⁸⁵⁾ durch primäres Kaliumphos-

phat unterstützt, durch sekundäres Phosphat gehemmt. Erhitzen von Hefanol auf 80–100° inaktiviert die darin enthaltenen proteolytischen Enzyme, Zusatz von primärem Kaliumphosphat stellt die Wirksamkeit wieder her.

Die Bildung der als Zwischenprodukt für die alkoholische Gärung wichtigen Zucker-Phosphorsäureester⁸⁶⁾ ist ein enzymatischer Vorgang, verursacht durch die in der Hefe enthaltene Phosphatase. Nach H. Euler und H. J. Ohlsen⁸⁷⁾ wird angelegene Glucose durch dieses Enzym viel leichter verestert als reine. Nach Lebedew gewonnener Macerationssaft aus zymasereicher Hefe verestert auch nicht mit lebender Hefe vorbehandelte Glucose lebhaft. Ein Zusatz von Estersalz beschleunigt die Phosphatbindung, steigende Phosphatmenge hemmt die Veresterungsgeschwindigkeit. Die Gärungsgeschwindigkeit einer 20%igen Glucoselösung durch lebende Preßhefe wird durch Zusatz von Natrium-Estersalz verdoppelt. Im Gegensatz zu den Beobachtungen Eulers, daß gärschwache Hefe, die unwirksamen Saft liefert, Phosphorsäureester ohne Entwicklung von Kohlensäure gibt, hat A. v. Lebedew⁸⁸⁾ eine Esterbildung nicht feststellen können. Erwärmen des Hefesaftes auf 30–40° steigert nach Mitteilungen von H. Euler und H. J. Ohlsen⁸⁹⁾ in auffallender Weise die synthetischen Fähigkeiten der darin enthaltenen Phosphatase. Als Gegenstück zur synthetisierenden Phosphatase sei ein Hexosephosphat hydrolysierendes Enzym erwähnt, das V. J. Harding⁹⁰⁾ aus autolyisiertem Hefepreßsaft durch Fällung mit Alkohol und Äther erhalten hat.

In einer Arbeit über das Reduktionsvermögen der Hefe zeigt A. Chowrenko⁹¹⁾, daß alle Hefen bei der Gärung Schwefel zu Schwefelwasserstoff zu reduzieren vermögen, am kräftigsten tun dies die Weinhefen, demnächst Bier- und schließlich Preßhefen. Der Vorgang, der auch nach Zusatz von Antiseptica sich weiter fortsetzt, wenn auch schwach, ist enzymatischer Natur, das Enzym ist in Wasser sowie in verdünntem Alkohol löslich.

Eine Anzahl interessanter Arbeiten behandelt den Mechanismus der Alkoholgärung, hauptsächlich handelt es sich dabei um Fortsetzung früherer Arbeiten, bezüglich deren auf die letztjährigen Berichte über die Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe in dieser Zeitschrift hingewiesen sein mag. Die Erscheinung, daß die Gärung durch lebende Hefe durch Zusatz von Extrakt aus getrockneter Hefe auf das Doppelte gesteigert wird, und daß die Differenz zwischen verschwundenem Zucker und entwickelter Kohlensäure dabei steigt, läßt nach H. Euler und Th. Berggren⁹²⁾ zwei Erklärungsmöglichkeiten zu: entweder ist im Hefeextrakt nur ein Koenzym vorhanden, das die erste Teilreaktion der Gärung

I. Hexose → Zwischenprodukt

beschleunigt, ohne die zweite Phase

II. Zwischenprodukt → Alkohol + Kohlensäure

zu beeinflussen, oder es sind zwei Koenzyme vorhanden, welche diese Teilreaktionen in ungleichem Maß beeinflussen. Fraktionierte Fällung der Hefeextrakte spricht für die letztere Annahme.

Eine größere Arbeit von A. v. Lebedew und N. Griaiznow⁹³⁾ über den Mechanismus der Alkoholgärung hat unter anderem folgende Ergebnisse gezeitigt: Glycerinaldehyd (krystallisiert) wird, wenn auch langsamer als Saccharose, in verdünnten Lösungen durch Macerationssaft vergoren, dabei ist Phosphatzusatz ohne günstige Wirkung. Gemische von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton sind ähnlich vergärbar wie Dioxyaceton für sich allein, Zwischenverbindungen scheinen dabei nicht gebildet zu werden. Der auf lebende Hefe stark giftig wirkende Acet-

⁷⁵⁾ Ibid. 29, 393; Angew. Chem. 25, 2285.

⁷⁶⁾ Atti R. Accad. dei Lincei 21, I, 54.

⁷⁷⁾ Ber. 32, 2062.

⁷⁸⁾ J. Chem. Soc. 101, 1928.

⁷⁹⁾ Ber. 45, 608.

⁸⁰⁾ J. Biol. Chem. 12, 31.

⁸¹⁾ Ibid. 11, 85.

⁸²⁾ Z. physiol. Chem. 79, 274.

⁸³⁾ Ibid. 76, 388.

⁸⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 34, 1213.

⁸⁵⁾ J. Gärungsphysiol. 1, 230./

⁸⁶⁾ Angew. Chem. 25, 1107.

⁸⁷⁾ Z. physiol. Chem. 76, 468.

⁸⁸⁾ Biochem. Z. 39, 155.

⁸⁹⁾ Ibid. 37, 313.

⁹⁰⁾ Proc. Royal Soc. Lond. B. 85, 418.

⁹¹⁾ Z. physiol. Chem. 80, 253.

⁹²⁾ Z. Gärungsphysiol. 1, 203.

⁹³⁾ Ber. 45, 3256.

aldehyd ist auf Macerationssaft ohne Wirkung. Eine Reduktion des Aldehyds zu Alkohol scheint während der Gärung nicht stattzufinden, wohl aber bei fehlendem Zucker. Diese Reduktion ist anscheinend ein enzymatischer Vorgang, da Kochsaft oder längere Zeit bei 37° aufbewahrter Saft die Reduktionswirkung eingebüßt hat. Es ist nach diesen Beobachtungen nicht ausgeschlossen, daß Glycerinaldehyd unter Wasserstoffabspaltung zunächst in eine Vorstufe von Brenztraubensäure verwandelt wird, die dann in Acetaldehyd und Kohlensäure (siehe weiter unten) zerfällt; ersterer wird dann zu Alkohol reduziert. Andere Beobachtungen zum gleichen Thema teilen A. H a r d e n und W. Y o u n g ⁹⁴) mit. Auf Zusatz von Phosphat zu einer Mischung von Hefemacerationssaft und Zucker entwickelt sich schnell eine der zugesetzten Phosphatmenge entsprechende Menge Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung einer äquivalenten Menge Hexosephosphat. Die Kohlensäure entstammt nicht der Vergärung bereits vorher gebildeten Hexosephosphates. Dioxyceton wird durch Preßsaft wie Macerationssaft langsamer vergoren als Zucker, Vff. sind daher der Ansicht, daß dieser Stoff als Zwischenprodukt der Alkoholgärung nicht in Frage kommen könne.

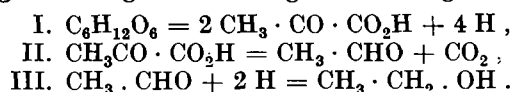
Auch A. S l a t o r ⁹⁵) lehnt Dioxyceton als Zwischenprodukt ab. Dagegen wenden sich E. B u c h n e r und J. M e i s e n h e i m e r ⁹⁶), die S l a t o r entgegen, daß er seine Versuche viel zu kurze Zeit habe dauern lassen. Auch die weitere Ansicht S l a t o r s, daß Dioxyceton erst nach Kondensation zu einer Hexose vergoren würde, sei unzutreffend; da nach der Vff. Beobachtungen Dioxyceton zu 80–90% vergoren wurde. Bei einer Kondensation zu Hexose müsse ein Gemisch zweier optischen Antipoden entstehen, so daß diese Hexose nur zur Hälfte vergärbar sein könne.

H. E u l e r und D. J o h a n n s s o n ⁹⁷) stellen fest, daß auch bei der Gärung mit lebender Hefe — bei zellenfreier Gärung ist die Erscheinung schon länger bekannt — die tatsächlich entwickelte Menge Kohlensäure nicht vollständig der verschwundenen Zuckermenge entspricht. Die Differenz steigt im Anfang der Gärung stark an bis zu einem Maximum. Dieses ist von Temperatur, Zuckerkonzentration, Menge und Vorbehandlung der Hefe abhängig. A. D o r n e r ⁹⁸) will die Erscheinung, daß Stoffe, welche sowohl die Gärung durch lebende Hefe wie durch Hefesaft hemmen, auf die lebende Zelle viel stärker wirken, so erklären, daß die lebende Zelle solche Stoffe in sich sehr stark anzuheften vermöchte, so daß darin viel stärkere Konzentrationen wirksam würden als im Hefesaft. D r u c k bis zur Höhe von 2,8 m Quecksilbersäule, wie er bei Gärung in geschlossenem Gefäß sich durch die entwickelte Kohlensäure einstellt, hatte nach L. L i n d e t und L. A m m a n (Bll. Soc. Chim. 11, 953) keinen wesentlichen Einfluß auf die Gärung.

Im Gärfilter beschreibt F. H a y d u c k ⁹⁹) einen Laboratoriumsapparat zur Durchführung von Fesselgärungen nach D e l b r ü c k. Die Hefe findet sich, auf sterilisierten Biertreibern fixiert, in Rohren, durch welche die zu vergärenden Lösungen hindurchgesaugt werden. Es gelang, mit dem Apparat eine 10%ige Rohrzuckerlösung innerhalb 1 Stunde bis auf –1° B. zu vergären, aus Tyrosin wurde Tyrosol, aus Leucin Amylalkohol erhalten.

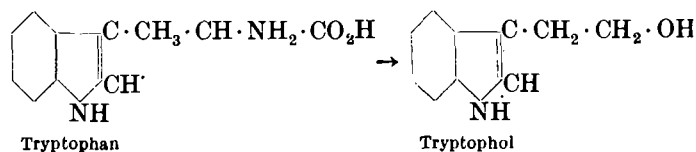
Die zuckerfreien Hefegärungen ¹⁰⁰) sind auch im Berichtsjahr Gegenstand einer größeren Zahl von Arbeiten gewesen. So zeigt C. N e u b e r g und J. K e r b ¹⁰¹) daß auch Weinhefen Brenztraubensäure, ebenso wie Oxalessäure zu vergären vermögen. α -Ketobuttersäure wird durch die verschiedensten Hefen und Hefenpräparate, durch frische Hefe auch bei Toluolgegenwart ebenso lebhaft vergoren wie Glucose. Die Ausbeute von Propionaldehyd ist aber gering. Beide Forscher ¹⁰²) hat dann diese leichte Ver-

gärbarkeit der Brenztraubensäure zur Untersuchung veranlaßt, ob diese Reaktion in näherer Beziehung zur Alkoholgärung stehe, ob also der dabei entstehende Aldehyd, teilweise wenigstens, zu Alkohol reduziert würde. Eine solche Reduktion tritt nach diesen Versuchen bei Abwesenheit von Zucker nicht ein, möglicherweise aber bei Zuckergegenwart. In diesem Fall entsteht nämlich weniger Aldehyd als sich aus der vergorenen Menge Brenztraubensäure berechnet. Auch bei Vergärung von Brenztraubensäure bei Gegenwart von Glycerin wird etwas Alkohol gebildet. Der bei der Gärung brenztraubensaurer Salze auftretende β -Oxybuttersäurealdehyd scheint, wie N e u b e r g ¹⁰³) bzw. N e u b e r g und J. K e r b ¹⁰⁴) nach ihren Versuchen annehmen, durch Aldolkondensation des ursprünglich gebildeten Acetaldehyds zu entstehen. Bei der Oxydation geht der Aldehyd in optisch inaktive β -Oxybuttersäure über. Die Frage, ob Acetaldehyd für die Alkoholgärung als Zwischenprodukt auftreten könne, behandeln auch S. K o s t y t s c h e w und E. H ü b e n e t ¹⁰⁵). Nach ihren Beobachtungen können kleine Mengen Acetaldehyd unter geeigneten Versuchsbedingungen sowohl durch lebende wie tote Hefe in Alkohol übergeführt werden. Macerationssaft nach L e b e d e w, der die Reduktion nicht bewirken konnte, erlangte die Fähigkeit bei Zuckergegenwart. Vff. kommen zur Ansicht, daß Acetaldehyd als Zwischenprodukt der Alkoholgärung aufzufassen sei. Nach S. K o s t y t s c h e w s ¹⁰⁶) Anschauung wäre folgendes Gärungsschema möglich:



Auch Weinsäure ist, wie eine Arbeit L. K a r c z a g s ¹⁰⁷) zeigt, einer ähnlichen Gärung wie die Brenztraubensäure fähig.

F. E h r l i c h ¹⁰⁸) ist es, in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten über Fuselölbildung, gelungen, in ähnlicher Weise Tryptophan zu dem entsprechenden Alkohol, dem Tryptophol zu vergären:



Es ist wahrscheinlich, daß sich Tryptophol als regelmäßiger Bestandteil der vergorenen Flüssigkeiten findet. Weiter zeigt F. E h r l i c h und P. P i s t s c h i m u k a ¹⁰⁹), daß auch manche Amine in analoger Reaktion wie die Aminosäure durch Hefe in die entsprechenden Alkohole übergeführt werden, so z. B. p-Oxyphenyläthylamin in Tyrosol, Isoamylamin in Isoamylalkohol usw. Namentlich Kahmhafen, wilde Hefen, Willia bewirken diese Umwandlung leicht, leichter als Kulturhefen. Die Möglichkeit dieser Reaktion spricht dafür, daß auch die Umwandlung der Aminosäuren über die Amine verläuft.

Von Arbeiten über Hefeverwertung mögen folgende erwähnt sein: Nach einem zusammenfassenden Bericht von M. D e l b r ü c k ¹¹⁰) über den Stand der Hefeverwertungsfrage kommt für die entbitterte Trockenhefe in erster Linie die Verwendung als diätetisches Kräftigungsmittel für Menschen in Frage. Die nicht entbitterte Hefe zeigt als Futtermittel für Tiere bessere Wirkung als nach dem Calorienwert der Hefe zu erwarten sind, so daß man spezifische Wirkungen annehmen muß. Außer als Nahrungsmittel kommt die Hefe, auch in Form von Frischhefe, als Heilmittel in Frage. In der Tiermedizin hat sie sich, äußerlich und innerlich angewendet, namentlich zur Bekämpfung der Maul- und Klauenseuche bewährt.

⁹⁴) Biochem. Z. 40, 458.

⁹⁵) Ber. 45, 43.

⁹⁶) Ibid. 45, 1633.

⁹⁷) Z. physiol. Chem. 76, 347.

⁹⁸) Ibid. 81, 99.

⁹⁹) Z. f. Spiritusind. 35, 516.

¹⁰⁰) Angew. Chem. 25, 1106.

¹⁰¹) Biochem. Z. 47, 405, 413.

¹⁰²) Z. Gärungsphysiol. 1, 114.

¹⁰³) Biochem. Z. 43, 491.

¹⁰⁴) Ibid. 43, 494.

¹⁰⁵) Z. physiol. Chem. 79, 359.

¹⁰⁶) Ber. 45, 1289; Z. physiol. Chem. 79, 130.

¹⁰⁷) Biochem. Z. 38, 516; Angew. Chem. 25, 1151.

¹⁰⁸) Ber. 45, 883.

¹⁰⁹) Ibid. 45, 1006.

¹¹⁰) Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei Berlin 15, 35.

W. Völitz¹¹¹⁾ hat sehr günstige Ergebnisse erzielt bei Verwendung von Trockenhefe zusammen mit Trockenkartoffeln als Kraftfuttermittel für Arbeitspferde, nach Beobachtungen desselben Vf.¹¹²⁾ eignet sich die Trockenhefe sehr gut zur Schnellmast von Schweinen. J. Paechter¹¹³⁾ empfiehlt gekochte Frischhefe zur Fütterung von Milchkühen, besonders auch im Hinblick auf die Heilwirkungen der Hefe bei Infektionskrankheiten. Nach Analysen von A. Wločka¹¹⁴⁾ setzt sich gekochte Hefe im Durchschnitt wie folgt zusammen: Wasser 85,71%, Rohprotein 6,84%, Fett 0,18, N-freie organische Substanz 5,89%, Rohfaser 0,44, Mineralbestandteile 0,94%. Der Preis für die Futterwertseinheit ist bei Hefe fast am billigsten. Ein Verfahren, das der Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin¹¹⁵⁾ patentiert worden ist, bezweckt, beim Darren von Hefe eine solche mit Röstaroma zu gewinnen. Je nach dem Grad des zu erzielenden Röstaromas findet eine allmähliche Erwärmung der Hefe unter Regelung ihres Wassergehaltes statt. Es tritt z. B., wenn die Hefe bei etwa 60° noch einen Wassergehalt von 30% besitzt, und diese Temperatur und Wasserverhältnisse einige Zeit festgehalten werden, beim darauffolgenden Abdarren bei 100° ein starkes Röstaroma zutage. Derselben Anstalt¹¹⁶⁾ ist ein weiteres Verfahren zum Entbittern von Bierhefe durch oxydierend wirkende Stoffe, z. B. auch durch Ozon, patentiert worden. Ein zweites, der gleichen Anstalt¹¹⁷⁾ patentiertes Entbitterungsverfahren läßt die Hefe zunächst mit Säure, nach Entfernen der festen Hopfenbestandteile mit Alkali und endlich wieder mit Säure behandeln.

A. Pollack¹¹⁸⁾ will die Gärkraft der Hefe erhöhen durch Vorbehandeln der Hefe mit Hexamethylentetramin oder Zusatz dieses Stoffes zur gärenden Flüssigkeit. Die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer und R. May¹¹⁹⁾ haben sich ein Verfahren zur Gewinnung einer jodeisenhaltigen Hefe patentieren lassen.

Die Alkoholverluste bei der Gärung können nach mathematischen Ableitungen von C. Mariller¹²⁰⁾ nur einen Höchstbetrag von 1% erreichen. Ein an G. Ph. Guignard und H. Watrigant¹²¹⁾ erteiltes Patent betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung des in der Schlempe je nach ihrer Herkunft enthaltenen Glycerins und der Fettstoffe oder des Glycerins und des Betains. Die Schlempen werden getrocknet und mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aceton oder absolutem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen in Alkohol löslichen Lösungsmittel für Fettstoffe gewaschen.

Bei der immer zunehmenden Bedeutung des Aluminiums als Baustoff für Apparate und Gefäße für Gärungsbetriebe sind einige Arbeiten von Interesse über die Eignung dieses Metalls für die gedachten Zwecke. F. Schönfeld und G. Himmelfarb¹²²⁾ haben das Verhalten von Aluminium gegenüber Bier, Wasser und Luft untersucht. Würze, Bier und Hefe greifen das Metall nicht an, wohl aber tut dies die feuchte Gärkellerluft, so daß es notwendig erscheint, Aluminiumgefäße durch geeignete Anstriche zu schützen. Die Verwendung von Desinfektionsmitteln muß vorsichtig geschehen, da die meisten der in Frage kommenden das Metall angreifen. Bei eingemauerten, nicht isolierten Aluminiumbottichen, die starke Korrosionserscheinungen zeigten, beobachteten F. Schönfeld und H. Gesell¹²³⁾ Potentialdifferenzen zwischen dem Alu-

minium des Bottichs und dem Eisen der Einmauerung. Bei isolierten Bottichen waren derartige Spannungsunterschiede nicht zu beobachten.

Auch C. Bleisch¹²⁴⁾ und J. Wild¹²⁵⁾ haben mit Aluminium als Baustoff für Gär- und Lagergefäße gute Erfahrungen gemacht, der erstgenannte Vf. betont allerdings auch die Empfindlichkeit des Metalls gegenüber den meisten Desinfektionsstoffen mit Ausnahme des Formaldehyds. In der Spiritusindustrie eignet sich Aluminium nach Rüdiger und Karpinski¹²⁶⁾ sehr als Baustoff für Destillierapparate, nicht aber als Material für Behälter zum Aufbewahren von Sprit. Durch diesen wird das Metall angegriffen unter Bildung von Stoffen, welche den Sprit trüben.

E. Moufang¹²⁷⁾ berichtet über Ozonwasser als Desinfektionsmittel für Filtermasse, Pech, Asbest, Baumwolle usw. Der Mindestgehalt des Wassers an Ozon muß 8–9 mg auf 1 l Wasser betragen, reduzierend wirkende Stoffe, wie Alkohol, sollen möglichst völlig fehlen, zur Faßdesinfektion¹²⁸⁾ ist Ausspritzen mit Ozonwasser empfehlenswert. H. Will und P. Beyersdorfer¹²⁹⁾ haben im allgemeinen keine so günstigen Erfahrungen mit Ozondesinfektion gemacht, sie erkennen aber die Wirksamkeit des Ozons zur Wassersterilisierung an.

IV. Gärungserzeugnisse.

In einer Arbeit über die Beziehungen zwischen dem Stickstoffgehalt des Bieres und dem Stickstoff der Malze zeigt P. Petit¹³⁰⁾, daß der Gehalt der Würze an Gesamteiweiß abhängig ist von der Menge des löslichen, nicht koagulierbaren Stickstoffes im Malz bzw. in der Rohfrucht. Das Maischverfahren ist im allgemeinen darauf ohne Einfluß, ausgenommen die Eiweißrast, die den Gehalt an Gesamteiweiß um rund 25% erhöht, ohne jedoch die Menge des für Hefe assimilierbaren Eiweißes zu steigern. H. Becker und F. Lehmann¹³¹⁾ veröffentlichten Untersuchungen über einige Biere aus Malzen der Kampagne 1911/12 unter Berücksichtigung der Eiweißstabilität und der sie beeinflussenden Faktoren. Die Ergebnisse der Arbeit machen es wahrscheinlich, daß die Schwierigkeiten, welche die Verarbeitung der Malze der Kampagne 1911/12 boten, mit den Eiweißverhältnissen der Malze zusammenhängen. Zur Erzielung eiweißbeständiger Biere mußte auf möglichst hohe Acidität hingearbeitet werden, lange Führung des Malzes auf der Tenne, starke Hopfengabe waren von günstigem Einfluß. Bei harten, carbonatreichen Wässern tat Eiweißrast gute Dienste.

Der Säurefaktor des Bieres (Säuregehalt auf 1 g Extrakt) hat nach E. Jalowetz¹³²⁾ großen Einfluß auf den Geschmack des Bieres; feine, mild schmeckende Biere haben stets einen hohen Säurefaktor. Der Säuregehalt des Malzes beeinflusst den Säuregehalt des Bieres, auf die Acidität des Malzes hat die Bearbeitung des Malzes auf der Tenne Einfluß. Die seinerzeit von Moufang¹³³⁾ und von Schönfeld und Hirt¹³⁴⁾ gemachte Beobachtung, daß Zusatz von sehr geringen Mengen Säure Flaschenbier haltbarer macht, ist nach L. v. Vetter¹³⁵⁾ auf die bei fehlendem Säurezusatz ungünstige Wirkung der Alkalinität des Flaschenglases zurückzuführen. Wurde die Flasche im Innern mit einem Pechüberzug versehen, so zeigte das Bier auch ohne Säurezusatz das Haltbarkeitsmaximum. Eine umfangreiche Arbeit von L. Adler¹³⁶⁾ handelt über die organisch und anorganisch gebundene Phosphorsäure

111) Wochenschr. f. Brauerei 29, 209.

112) Z. f. Spiritusind. 35, 1.

113) Wochenschr. f. Brauerei 29, 225.

114) Ibid. 29, 59.

115) D. R. P. 244 285; Angew. Chem. 25, 852.

116) D. R. P. 245 038.

117) D. R. P. 248 561; Angew. Chem. 25, 2545.

118) D. R. P. 254 592.

119) D. R. P. 248 886; Angew. Chem. 25, 1967.

120) Bll. Assoc. d. Chim. de Sucre et de Distill. 29, 795.

121) D. R. P. 253 573.

122) Wochenschr. f. Brauerei 29, 409; Angew. Chem. 25, 2281.

123) Ibid. 29 601; Angew. Chem. 26, II, 144.

124) Z. ges. Brauwesen 35, 49; Angew. Chem. 25, 928.

125) Ibid. 35, 61; Angew. Chem. 25, 928.

126) Z. f. Spiritusind. 35, 660.

127) Z. ges. Brauwesen 35, 168; Angew. Chem. 25, 2283.

128) Ibid. 35, 77, 93; Angew. Chem. 25, 928.

129) Ibid. 35, 73, 89; Angew. Chem. 25, 928.

130) Wochenschr. f. Brauerei 29, 50; Angew. Chem. 25, 926.

131) Ibid. 29, 593; Angew. Chem. 26, II, 146.

132) Brau- u. Malzind. 13, 227, 230.

133) Wochenschr. f. Brauerei 26, 368.

134) Ibid. 28, 467; Angew. Chem. 25, 187.

135) Wochenschr. f. Brauerei 29, 303; Angew. Chem. 25, 2283.

136) Z. ges. Brauwesen 35, 181 u. ff.; Angew. Chem. 25, 2282.

im Bier und ihre Beziehungen zu Gerste und Malz. Ungefähr 80% der Phosphorsäure des Bieres finden sich in anorganischer Bindung, die organisch gebundene Phosphorsäure findet sich zum Teil in Form komplexer Eiweißverbindungen, zum Teil an Kohlenhydrate gebunden. Lecithin und Phytin ließen sich nicht nachweisen. In der Würze ist etwas mehr anorganische und Gesamtphosphorsäure vorhanden, die während der Gärung durch die Hefe entfernt werden. In Gerste ist die Gegenwart vorgebildeter anorganischer Alkaliphosphate sicher erwiesen. Erdalkaliphosphate werden durch Enzymtätigkeit wahrscheinlich aus Phytin abgespalten. Im Malz finden sich neben Alkali- auch Erdalkaliphosphate. Das im Malz und Gerste in nennenswerter Menge vorkommende Phytin hat seinen Sitz vermutlich in den Spelzen.

F. Schönfeld¹³⁷⁾ gibt an Hand von Abbildungen eingehende Beschreibung der nicht organisierten Biertrübungen (Trübung durch Kälte, Metallsalze, Formaldehyd usw.); daß speziell der Formaldehyd bereits in sehr geringen Mengen zu Biertrübungen Anlaß geben kann, und daß deshalb Vorsicht bei Verwendung des Formaldehyds als Desinfektionsmittel geboten ist, geht aus Arbeiten von F. Schönfeld und H. Himmelfarb¹³⁸⁾ hervor. E. Moufang¹³⁹⁾ bestätigt diese Beobachtungen mit dem Hinzufügen, daß höhere Abdarrtemperatur des Malzes das Bier weniger empfindlich gegen Formaldehyd macht.

H. Wernaer¹⁴⁰⁾ hat sich ein Verfahren patentieren lassen zur unschädlichmachung der im Bier noch enthaltenen koagulierbaren Eiweißstoffe durch Einwirken zymatisch unwirksamer, aber proteolytisch wirksamer Hefe, Dauerhefe oder Hefepreßsaft.

Die indirekte Bestimmung des Alkohols im Bier kann nach W. Fresenius und Grünhut¹⁴¹⁾ nach der Formel geschehen:

$$\frac{1}{\Delta_{10/10}^{(a)}} = 1 + \frac{1}{D_{10/10}} - \frac{1}{\Delta_{10/10}^{(e)}}$$

In der Formel bedeutet:

$\Delta_{10/10}^{(a)}$ = spez. Gewicht des Bierdestillates,

$D_{10/10}$ = spez. Gewicht des vollständig entgeisteten Bieres,

$\Delta_{10/10}^{(e)}$ = spez. Gewicht des auf das Anfangsgewicht zurückgebrachten entgeisteten Bieres.

Unangenehmer Flaschenbieregeschmack wird, wie Untersuchungen von G. Bode¹⁴²⁾ ergeben, durch Verwendung faktishaltiger Flaschenscheiben hervorgerufen. Es muß die Lieferung faktisfreier Scheiben von einer Dichte von höchstens 1,25 verlangt werden. H. Zikes¹⁴³⁾ gibt eine zusammenfassende Übersicht der Methoden und Gesichtspunkte für die Prüfung von Bierfilterstoffen, neben chemischer Untersuchung ist mikroskopische und mikrochemische Analyse erforderlich, ferner ist die Filtrationskraft gegen hefe- und bakterientrübes Bier zu ermitteln.

Die alkoholischen Getränke der Neger in Ostafrika behandelt eine Arbeit von K. Braun¹⁴⁴⁾, zu denen als Rohstoffe Durra, Palmyrapalme, Cocospalme, Batate, Kassave, Banane, Reis, Bambus, Dattelpalme usw. dienen.

E. Duntze¹⁴⁵⁾ veröffentlicht eine große Zahl von Analysen von Whiskys schottischer, irischer, amerikanischer und deutscher Herkunft. Bei gleichbleibendem Alkoholgehalt von in Flaschen gelagerten Branntweinen kann unter Einfluß des Lichtes, der Temperatur

usw. nach L. Mathieu¹⁴⁶⁾ der Gehalt an Säuren und Estern erheblich zunehmen, der Aldehydgehalt sich dagegen vermindern.

H. Strunk¹⁴⁷⁾ berichtet über Ergebnisse der Untersuchung von Rum verschiedener Lagerzeiten. Er bestätigt die Beobachtung v. Feilenbergs¹⁴⁸⁾, daß die höheren Alkohole des Rums zum größten Teil aus n-Butylalkohol bestehen.

In einer Arbeit: Analyse von Branntweinverschneitten zeigt L. Ronnet¹⁴⁹⁾, daß der Grad der Streckung nur dann aus der Analyse nachgewiesen werden kann, wenn im Verschnitt noch mindestens 25% natürlicher Branntwein enthalten sind.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Spirituosen macht sich nach A. C. Chauvin¹⁵⁰⁾ bemerkbar in Zunahme des Gehaltes an Säure und Aldehyd (mit Ausnahme bei Tresterbranntweinen) der Furfurolgehalt sinkt, während der Estergehalt im allgemeinen ebenfalls steigt.

C. Boswell und L. Gooderham¹⁵¹⁾ teilen die Zusammensetzung eines Fuselöls aus Rübenmelasse mit: Äthylalkohol 1%, Isopropylalkohol 4%, Isobutylalkohol 6%, n-Butylalkohol 6%, Amylalkohol 76%, Fettsäuren 0,5%, Fettsäureester 2,46%, Wasser 4%, Pyridin, Furfurol, Hexylalkohol in nachweisbaren Mengen. G. Heinzelmann¹⁵²⁾ beschreibt eine Destillationsmethode, um rasch den Gehalt des Fuselöls an Amylalkoholen, den wertvollsten Bestandteilen, ermitteln zu können.

Die bekannten Vergiftungsfälle durch Methylalkohol in Berlin haben zahlreiche Arbeiten über Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Methylalkohol in Alkoholpräparaten veranlaßt. Als Vff. solcher Arbeiten seien hier genannt: A. Bono¹⁵³⁾, J. Hepter¹⁵⁴⁾, W. Koenig¹⁵⁵⁾, A. Schlicht¹⁵⁶⁾, E. Voisenet¹⁵⁷⁾, Wirthle¹⁵⁸⁾.

Zur Gewinnung von Alkohol aus den Abfallaugender Sulfidfabriken will J. H. Wallin¹⁵⁹⁾ die Laugen durch direktes Neutralisieren und Lüften ohne vorbereitende Behandlung vergärbar machen. J. Kluge¹⁶⁰⁾ empfiehlt als Vergällungsmittel für Spiritus die Steinkohlenteerfraktion Kp. 180 bis 270°, die möglichst von Naphthalin zu befreien ist. Ein Verfahren von E. Koelitz¹⁶¹⁾ zur Herstellung von Chloroform ist dadurch gekennzeichnet, daß eine abgebrannte Maische oder Würze in der Wärme mit Chlorkalk behandelt wird. Die in der Maische außer Alkohol enthaltenen Stoffe, besonders Milchsäure sollen die Chloroformausbildung steigern. Aus dem bei der Brikettfabrikation entstehenden Staub wird nach Richter und Richter¹⁶²⁾ durch trockene Destillation unter Zusatz feinverteilter mineralischer Stoffe Kohle hergestellt, die ein sehr starkes Absorptionsvermögen für Fuselöle usw. besitzt und daher zur Reinigung von Rohsprit Verwendung finden kann.

H. Wüstenfeld und Th. Foehr¹⁶³⁾ haben Versuche über die Verdunstungsverluste in Schnellseigfabriken angestellt. Nach diesen

¹⁴⁶⁾ Bll. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 29, 772.

¹⁴⁷⁾ Veröffentl. Gebiet. Militär-Sanitätswesen 52, 26; Angew. Chem. 25, 1131.

¹⁴⁸⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hygiene 1, 352.

¹⁴⁹⁾ Ann. d. Falsificat. 5, 336.

¹⁵⁰⁾ Ann. Chim. analyt. appl. 17, 258.

¹⁵¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 4, 667.

¹⁵²⁾ Z. f. Spiritusind. 35, 612.

¹⁵³⁾ Chem.-Ztg. 36, 1171.

¹⁵⁴⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 24, 731.

¹⁵⁵⁾ Chem.-Ztg. 36, 1025.

¹⁵⁶⁾ Z. öff. Chem. 18, 337.

¹⁵⁷⁾ J. Pharm. et Chim. 5, 240.

¹⁵⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 23, 345; Angew. Chem. 24, 14; 25, 1454.

¹⁵⁹⁾ D. R. P. 246 708.

¹⁶⁰⁾ D. R. P. 246 568; Angew. Chem. 25, 1599.

¹⁶¹⁾ D. R. P. 249 331; Angew. Chem. 25, 1887.

¹⁶²⁾ D. R. P. 247 689; Angew. Chem. 25, 1659.

¹⁶³⁾ Deutsch. Essigind. 16, 197.

¹³⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 557; Angew. Chem. 26, II, 145.

¹³⁸⁾ Ibid. 29, 125; Angew. Chem. 25, 1596.

¹³⁹⁾ Ibid. 29, 173; Angew. Chem. 25, 1598.

¹⁴⁰⁾ D. R. P. 242 294; Angew. Chem. 25, 332.

¹⁴¹⁾ Z. anal. Chem. 51, 554.

¹⁴²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 29, 53; Angew. Chem. 25, 928.

¹⁴³⁾ Z. ges. Brauwesen 35, 205; Angew. Chem. 25, 2283.

¹⁴⁴⁾ Der Pflanzler 8, 219.

¹⁴⁵⁾ Korresp. d. Abt. f. Trinkbrantweine, Inst. f. Gärungsgewerbe 3, Nr. 3.

Versuchen gehen an Alkohol durch Verdunstung 5–19% verloren, die Verdunstungsverluste an Essigsäure betragen höchstens 2%. Aldehydbildung kommt als Verlustquelle kaum in Frage. Die Verluste lassen sich verringern durch Einschränkung der Luftzirkulation in den Bildnern und Einhalten niedriger Temperaturen in Bildner und Essigstube. Dieselben Vff.¹⁶⁴⁾ zeigen, wie die Gasanalyse in den Dienst der Essigfabrikation gestellt werden kann. Durch gasanalytische Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs in der Luft, welche die Bildner passiert hat, läßt sich die Geschwindigkeit des Luftzuges durch die Bildner feststellen. Der Kohlensäuregehalt der abziehenden Gase läßt Schlüsse zu auf den Kohlenstoffverbrauch durch Atmung und auf die Verlusthöhe infolge von Überoxydation. In einem Artikel: Wärmebilanz in Schnell-essigfabriken stellt H. Wüstenfeld¹⁶⁵⁾ folgende Grundsätze auf: Sollen höhere Bildnertemperaturen erzielt werden, so sind große, breite Bildner mit starken Wandungen zu wählen. Die Luft in der Essigstube soll nicht zu kühl sein, es sind kleinere alkoholreiche und säurearme Maischegüsse zu geben. Zur Erzielung niedriger Temperaturen wähle man kleine Bildner, kühle Stubentemperatur, säurereiche und alkoholarme Güsse.

A. Ch. Chapman¹⁶⁶⁾ bemerkt zu den analytischen Normen für Malzessig: derselbe soll rechtsdrehend sein, in 100 ccm mindestens 4 g Essigsäure, 2 g Trockenrückstand, 0,2 g Asche und 0,009 g P_2O_5 , in der wasserlöslichen Asche enthalten, daß es auch zweifellos echte Malzessige gibt, die optisch inaktiv oder linksdrehend sind, und bei denen andere Phosphorsäurewerte erhalten werden. Zur Extraktbestimmung im Essig zeigen P. Lehmann und J. Gerum¹⁶⁷⁾, daß bei Abwesenheit von Alkohol oder sonstigen Stoffen, deren spezifisches Gewicht unter 1,0 liegt, der Extrakt im Essig nach der Tabariéschen Formel $d_x = d - 0,0015c$ bestimmt werden kann, in der d_x die Dichte bedeutet, die durch die gesuchten Extraktbestandteile bedingt wird, d die Dichte des Essigs und c die Essigsäuremenge in g in 100 ccm Essig bedeutet.

Dem Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland¹⁶⁸⁾ ist ein leicht sterilisierbarer Essigbildner patentiert worden für die Verwendung sterilisierend wirkender Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß Boden und Deckel des Bildners konisch ausgebildet und am tiefsten bzw. höchsten Punkt mit Zu- und Ablauföffnungen versehen werden, so daß die sterilisierend wirkende Flüssigkeit von unten nach oben durch den Bildner geleitet werden kann und alle Stellen im Innern des Bildners mit Sicherheit erreicht werden. Ein Verfahren zur Sicherung einer reinen Gärung im Essigbildner¹⁶⁹⁾ ist dadurch gekennzeichnet, daß in das automatische System der Bildner ein Reinzucht-bildner eingeschaltet wird, der teils mit der gewöhnlichen sterilen Fabrikmaische, teils mit einer besonderen Nährlösung beschickt wird, und dessen bakterienreicher Reinzuchtessig dauernd den eigentlichen Bildnern mit der Fabrikmaische zugeführt wird. Dem Verband Deutscher Essigfabrikanten¹⁷⁰⁾ ist ein Verfahren patentiert zum Vertilgen von Essigälchen in den Bildnern oder im fertigen Gärungssessig durch Chlornatrium oder Kohlensäure oder beide Stoffe. Ein A. Marktscheffel¹⁷¹⁾ patentiertes Verfahren zur Erzeugung von Essig in geschlossenen Bildnern ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Kondensation der entweichenden Dämpfe und zur regelbaren Erzeugung des für die Essigbildner notwendigen Zuges in den Abzugschächten Verstäuberdüsen angeordnet sind, denen nur die zur Herstellung der Maische erforderliche Wassermenge zugeführt wird. [A. 89.]

¹⁶⁴⁾ Ibid. 16, 115.

¹⁶⁵⁾ Ibid. 16, 277.

¹⁶⁶⁾ Analyst 37, 123.

¹⁶⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 23, 267.

¹⁶⁸⁾ D. R. P. 253 489; Angew. Chem. 25, 2563.

¹⁶⁹⁾ D. R. P. 254 708; Angew. Chem. 26, II, 146.

¹⁷⁰⁾ D. R. P. 245 661; Angew. Chem. 25, 1132.

¹⁷¹⁾ D. R. P. 252 160; Angew. Chem. 25, 2562.

Reduktions- und Oxydationskatalysen.

Von Dr. H. HEINRICH FRANCK.

Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker am 4. März 1918.

(Eingeg. 28./4. 1918.)

„Meine Herren! Ich habe die Ehre, Ihnen heute Abend in Zusammenhang über eine Reihe von Methoden zu berichten, die uns die wohlbekannten Operationen des Reduzierens und Oxydierens aus einem einheitlichen Prinzip zu ersetzen oder gar sie zu verbessern vermögen.

Gemeinsam ist allen diesen Methoden die ‚katalytische Beschleunigung des Reaktionsverlaufs‘. Die Anwendung physikalischer Anschauungen auf die Chemie hat uns ja gelehrt, chemische Umsetzungen nicht nur im Sinne einer primitiven Formelchemie auszudrücken, sondern auch auf Zeit, umgesetzte Energieformen und Quantitativität einer Reaktion zu achten. Unter einer Katalyse versteht man nun eine Geschwindigkeitsänderung, hervorgerufen durch einen ‚Erreger‘, ohne daß dieser in einer stöchiometrisch äquivalenten Beziehung zu den umgewandelten Mengen, den sogenannten ‚Substraten‘ der Katalyse steht. Es ist dabei nicht nötig, daß dieser Erreger oder Katalysator nur in sehr kleinen Mengen oder am Ende der Reaktion wieder unverändert vorhanden ist, sondern nur sein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und seine Unabhängigkeit von aller stöchiometrischen Formulierbarkeit charakterisieren im Ostwald-Bredigischen Sinne den Katalysator.

Des weiteren wissen wir heute, daß die Mehrzahl der chemischen Reaktionen nicht quantitativ im Sinne einer Gleichung verlaufen müssen, sondern es stellen sich Gleichgewichtszustände zwischen den beiden Systemen links und rechts des Gleichheitszeichens ein. Da ist es nun interessant und theoretisch und praktisch oft von großer Bedeutung, daß der Katalysator, der ja natürlich auf den Gleichgewichtszustand unter gleichen Bedingungen keinen Einfluß hat, sondern nur auf die Zeit, innerhalb derer es erreicht wird, unter anderen Bedingungen auch die Reaktion im umgekehrten Sinne zu beschleunigen vermag. Ich werde an den geeigneten Stellen noch darauf zurückkommen.

Aus dem großen Gebiete katalytischer Geschwindigkeitsänderungen, das wir heute schon kennen, will ich Ihnen nur die katalytische Reduktion und Oxydation herausgreifen, denn sie hat bisher rein technisch betrachtet, die größten Erfolge gezeitigt. Sie läßt sich historisch auf die von Humphrey Davy vor beinahe 100 Jahren gemachte Beobachtung zurückführen, daß bei Gegenwart von fein verteiltem Platin Wasserstoff und Sauerstoff sich sehr rasch zu Wasser vereinigen. Daran schlossen sich Versuche von Döbereiner, die als praktisches Resultat die Platin-tongugeln zur Gasanalyse und das Döbereinersche Feuerzeug zeitigten. Er stellte auch schon fest, daß Nickel einen bedeutend schwächeren katalytischen Einfluß habe. Weiter kamen Versuche von De Wilde, Saytzeff und einigen anderen — die Entwicklung ergibt eine klare Einteilung in Hydrierungen, die

- a) bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Platinmetallen,
- b) bei hoher Temperatur in Gegenwart von Nickel, Kupfer usw. verlaufen.

Bevor ich jedoch auf diese Methoden im einzelnen näher eingehen möchte, erscheint es mir in diesem Kreise interessant genug, über eine katalytisch beschleunigte Vereinigung mit Wasserstoff zu berichten, die mehr in das Gebiet der anorganischen Chemie fällt: die Ammoniak-synthese aus den Elementen nach Haber und Le Rossignol¹⁾.

Für die zunächst mehr theoretisch interessierende Möglichkeit, Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff zu erhalten, sprach von jeher die positive Bildungswärme des Gases, aber rein versuchs-technisch bestand die Schwierigkeit, daß die Gase bei gewöhnlicher Temperatur und Druck nicht zur Reaktion zu bringen sind, wenngleich ihr thermodynamisches Gleichgewicht ihre fast völlige Vereinigung ergab. Andererseits ist aber bei beginnender Rotglut, wo die

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 19, 53 (1913).