

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 361—384

Aufsatzteil

23. Juni 1914

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1913.

Von O. Mohr.

(Eingeg. 11.4. 1914.)

I. Chemie der Rohstoffe.

Während die Gersten des Jahres 1912 infolge hohen Eiweiß- und vor allem recht hohen Wassergehaltes bezüglich des Stärke- und Extraktgehaltes zu wünschen übrig ließen, führen, wie übereinstimmend eine größere Zahl von Arbeiten berichtet (z. B. von G. Fries¹), O. Meindl²), O. Neumann³) die Analysen der Gersten des Jahres 1913 zu günstigeren Werten. Der Eiweißgehalt liegt durchschnittlich niedrig, der Wassergehalt ist meist von mittlerer Höhe, allerdings bisweilen auch höher als wünschenswert. Die Extraktwerte sind hohe. Die Mißfarbe berechneter Gersten wird nach E. Weinwurm⁴) nicht durch enzymatische Vorgänge hervorgerufen, Schuld trägt vielmehr höherer Gerbstoffgehalt solcher Gersten, die Verfärbung ist eine Folge von Sauerstoffwirkung auf den Gerbstoff. Weitergehende Untersuchungen über die Verschiedenheit der Gersten verschiedener Jahrgänge hat F. Schönfeld⁵), zum Teil gemeinsam mit S. Sokolowsky⁶)⁷) angestellt. Diese Arbeiten zeigen, daß die Gersten des Jahres 1911, deren Verarbeitung unerwartet große Schwierigkeiten machte, viel ärmer an Aschebestandteilen, namentlich an Gesamtphosphorsäure und an Alkaliphosphorsäure waren als die Gersten des Jahrgangs 1912. Die Gersten des Jahres 1913 sind ebenfalls reich an Mineralbestandteilen, namentlich auch Alkaliphosphat. Bemerkenswert ist weiter hoher Kalk- und Kieselsäuregehalt. Der Reichtum dieser Gersten an Stärke und ihre Eiweißarmut sind bereits oben erwähnt.

R. Seibrig⁸) betont wiederum die Bedeutung der direkten Extraktbestimmung als Faktor für die Braugerstenbewertung. Aus seinen analytischen Belegen ergibt sich, daß bei 1913er Gersten bei gleichem Eiweißgehalt im Extraktgehalt Differenzen bis zu fast 5% vorkommen, so daß eine zuverlässige Werteschätzung allein nach dem Eiweißgehalt nicht möglich ist. An der Lintnerschen polarimetrischen Methode zur Stärkebestimmung in Gersten ist auch im Berichtsjahr wieder etwas herummodifiziert worden, diesmal von E. Schwarze⁹), der bei Verwendung von Schwefelsäure zur Aufschließung der Gerstenstärke als spezifisches Drehungsvermögen findet $[\alpha]_D +198^\circ$.

Der Stickstoff der Gersten ist nach Moufang¹⁰) öfters in beträchtlicher Menge als Ammoniakstickstoff vorhanden, so daß die Umrechnung des Stickstoffgehaltes in Eiweiß falsche Werte ergibt, der Ammoniakstickstoff müsse daher bei der Eiweißbestimmung berücksichtigt werden. (Die vom Vf. angegebenen Werte für

- ¹⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 437; Angew. Chem. **26**, II, 641 (1913).
- ²⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 469; Angew. Chem. **26**, II, 741 (1913).
- ³⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 480; Angew. Chem. **26**, II, 740 (1913).
- ⁴⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 401; Angew. Chem. **26**, II, 641 (1913).
- ⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 609; Angew. Chem. **27**, II, 139 (1914).
- ⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 417; Angew. Chem. **26**, II, 557 (1913).
- ⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 605; Angew. Chem. **27**, II, 67 (1914).
- ⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 649; Angew. Chem. **27**, II, 139 (1914).
- ⁹⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 85; Angew. Chem. **26**, II, 236 (1913).
- ¹⁰⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 133; Angew. Chem. **26**, II, 326 (1913).

Ammoniakstickstoff sind zum Teil derart hoch, daß ein Beobachtungsfehler nicht ausgeschlossen erscheint. D. Ref.)

Von Arbeiten über Hopfen bringt J. Schmidt¹¹) zwei Abhandlungen in erster Linie botanischer Art, die sich mit dem Längenwachstum und der Drehbewegung der Hopfenschäfte beschäftigen. Eigenartige Ergebnisse zeitigt eine Arbeit von F. Power, F. Tutin und H. Rogers¹²) über die Bestandteile des Hopfens. Sie extrahieren Hopfen mit siedendem Alkohol, destillieren den Extrakt mit Wasserdampf und ziehen dann den Rückstand mit verschiedenen Lösungsmitteln aus. Unter der großen Zahl von Verbindungen, die sie isolieren, und die sie als Hopfenbestandteile betrachten, finden sich Cerotinsäurecerylester, Cerylalkohol, Hentrikontan, ein Phythosterin, Phythosterolin, eine Anzahl Fettsäuren usw. usw., die wichtigsten Hopfenbestandteile, die krystallisierten Bittersäuren fehlen, ein Umstand, der die Vf. dazu führt, deren chemische Individualität anzuzweifeln.

Diese selben Bittersäuren hat O. Mohr¹³), allerdings nach etwas zweckmäßigeren Methoden, als sie die englischen Forscher angewandt haben, in reinem Zustand hergestellt und namentlich ihr Verhalten in Lösung studiert. Zunächst stellt Vf. bei diesen Säuren ein außerordentlich starkes Reduktionsvermögen gegenüber Goldchlorid fest, so daß man namentlich mit Hilfe der α -Hopfenbittersäure prachtvoll purpurne kolloide Goldlösungen augenblicklich herstellen kann. Der Bittergeschmack der Lösungen ist bei gleicher Bittersäurekonzentration stark vom Dispersitätsgrad der gelösten Bittersäuren abhängig. Vergrößerung des Dispersitätsgrades, z. B. durch Zusatz geringer Mengen Säure verringert den Bittergeschmack sehr stark. Gleichzeitig wird damit die Schaumhaltigkeit der Lösungen stark herabgesetzt bzw. vernichtet. Der Übergang der α - und β -Säure bei längerem Aufbewahren in Petroläther unlösliche Harze ist nach R. Seibrig¹⁴) nicht mit Verlust des Bittergeschmackes verbunden, die entstehenden Harze sind in Tetrachlorkohlenstoff löslich. Bei Bestimmung der Hopfenbittersäfte läßt sich nach demselben Vf.¹⁵) die feuergefährliche Warmextraktion mit Petroläther durch 3—4ständiges Schütteln in der Kälte ersetzen. Als noch geeigneteres, vor allem weil völlig feuergefährlich, Lösungsmittel erwies sich Tetrachlorkohlenstoff, der beim 2ständigen Kaltschütteln den Hopfen vollständig erschöpft. Nähere Einzelheiten über den Analysengang bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff gibt Vf. in einer weiteren Arbeit¹⁶). Untersuchungen über die antiseptischen Eigenschaften des Hopfens haben A. J. Brown und Donald Clubb¹⁷) angestellt. Die an einem als Bacterium X bezeichneten Mikroorganismus durchgeföhrten Versuche zeigen, daß Weichharzgehalt und Desinfektionskraft nicht parallel gehen. Bezuglich seiner Desinfektionskraft übertrifft Hopfen viele der gebräuchlichsten Desinfektionsmittel, wie Phenol, Salicylsäure, Kalium-meta-sulfit ganz bedeutend.

Aus der Feder von C. v. Eckenhreder¹⁸) stammt wiederum ein Bericht über die Ergebnisse der Anbau-

¹¹⁾ C. r. des trav. du laborat. de Carlsberg **10**, 233, 267.

¹²⁾ J. Chem. Soc. **103**, 1267.

¹³⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei Berlin **16**, 516.

¹⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 530.

¹⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 177; Angew. Chem. **26**, II, 328 (1913).

¹⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 610; Angew. Chem. **27**, II, 141 (1914).

¹⁷⁾ J. Inst. of Brewing **29**; nach Wochenschr. f. Brauerei **30**, 287; Angew. Chem. **26**, II, 429 (1913).

¹⁸⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 1913, Ergänzungsheft 3.

Versuche der deutschen Kartoffelkulturstation im Jahr 1912. Der Durchschnittsstärkegehalt war mit 17,1% niedriger als der des Vorjahres (18,2%), dafür übertraf aber der Knollenertrag mit 236,5 dz auf 1 ha denjenigen von 1911 mit 166,6 dz ganz bedeutend. Die beobachteten Höchstwerte an Eiweiß (3,07%) und Stärke (21,66%) blieben nach J. F. Hoffmann und F. Preckel¹⁹⁾ stark gegen die entsprechenden Werte des Vorjahres zurück.

Bei der polarimetrischen Bestimmung der Stärke in Kartoffeln ist nach F. Herles²⁰⁾ für das spezifische Drehungsvermögen der Wert $[\alpha]_D + 196,25^\circ$ zu benutzen. Zum Lösen der Stärke wird Salzsäure benutzt. Versuche von J. v. Herics-Toth und A. v. Osztrowsky²¹⁾ über die Bestimmung des Zuckers- und Stärkewertes durch Gärung nach der Delbrück-Munscheschen Methode zeigen, daß der Delbrück-Munschesche Faktor $51,29 \text{ g CO}_2 = 100 \text{ g Stärke}$, der für Kartoffeln sehr gut zutreffende Werte ergibt, bei der Stärkebestimmung in Körnerfrüchten etwas zu niedrige Werte liefert. Vf. schlagen folgende Faktoren vor: für Mais = 50,38, für Gerste = 50,44.

Für die technisch wichtigste Stärkebestimmungsmethode in Kartoffeln, diejenige mittels Reimannscher Wage gibt Rüdiger²²⁾ als Ersatz der Behrend-Maercker-Morgenschen Tabelle die einfache Formel:

$$\text{Stärkegehalt} = \frac{u - 9}{2}, \text{ in der } u = \frac{1}{10} \text{ des Unterwasser-}$$

gewichtes von 5 kg Kartoffeln bedeutet.

Von Arbeiten, die seltener verwendete Rohstoffe der Spiritusbrikation betreffen, mögen vor allem Foths²³⁾ Berichte über die Fabrikation von Holzspiritus in den Vereinigten Staaten von Nordamerika erwähnt sein. Derselbe Vf.²⁴⁾ gibt weiter Analysen von rohem und rektifiziertem Holzspiritus. Der rohe Holzspiritus enthielt 0,52% Fuselöl, Methylalkohol nur in Spuren. Die Qualität des Rektifikates befriedigte im allgemeinen. Rüdiger²⁵⁾ hat Mohawablueten (von Bassia latifolia) untersucht, die in Indien in umfangreichem Maße als Rohstoff zur Gewinnung von Trinkbranntwein für die Eingeborenen benutzt werden. Die trockene Blüte enthielt 70,8% Glucose, 11,3% Wasser, 2,57% Asche, 7,25% Eiweiß. 100 g der Blüten ergaben bis 40 ccm reinen Alkohol. Der zur Zeit der Fruchtreife der Nipa-palme (Palma fructificans) aus den Fruchtstielen austretende, ca. 14% Saccharose enthaltende Saft wird nach Mitteilungen von L. Cave²⁶⁾ auf den Philippinen als Rohstoff zur Alkoholgewinnung benutzt. C. Nagel²⁷⁾ berichtet über Versuche zur Alkoholgewinnung aus Kameruner Durrakorn.

II. Verarbeitung der Rohstoffe.

(Mälzen und Malz, Maische- und Würzegewinnung.)

F. Hollaender²⁸⁾ hat Mälzungsversuche mit nackter Gerste angestellt. Es wurde ein Malz mit sehr hohem Extraktgehalt erzielt, dessen Vermaischung beim Laboratoriumsversuch keine Schwierigkeiten machte. In der Praxis würde, falls ein Maischfilter nicht vorhanden, voraussichtlich des Abläuterns wegen ein gemeinsames Verarbeiten mit Malz aus bespelzter Gerste erforderlich sein. Nach Untersuchungen von A. J. Brown und F. P. Worley²⁹⁾ ergibt sich für die Schnelligkeit der Wasseraufnahme beim Weichen bei verschiedenen

¹⁹⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 1913, Ergänzungsheft 61.

²⁰⁾ Z. f. Zuckerind. Böhmen 37, 466.

²¹⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 36, 195; Angew. Chem. 26, II, 399 (1913).

²²⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 36, 510.

²³⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 36, 485, 497.

²⁴⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 36, 595.

²⁵⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 36, 37; Angew. Chem. 26, II, 330 (1913).

²⁶⁾ Rev. chim. pure et appl. 16, 17; Angew. Chem. 26, II, 485 (1913).

²⁷⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 36, 486.

²⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 136; Angew. Chem. 26, II, 326 (1913).

²⁹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 243; Angew. Chem. 26, II, 388 (1913).

Temperaturen ein sehr hoher Temperaturkoeffizient. In den ersten Stadien steigt die Kurve der Wasseraufnahme um so steiler an, je höher die Temperatur ist. Der weitere Verlauf der Kurve ist flacher. Aus dem Umstand, daß Gerste aus Äthylacetatlösungen das Wasser in ähnlicher Weise, aber etwas rascher aufnimmt, schließen die Vf., daß die Wasseraufnahmevereinfachungen aus der Molekularstruktur des Wassers erklärbar sind, die durch Äthylacetat vereinfacht wird.

E. Weinwurm³⁰⁾ stellt eine stark schädigende Wirkung von Ammoniak auf die Keimfähigkeit der Gerste und auf Grünmalz fest, die besonders stark bei verregneter Gerste ist. Von E. Niemczyk³¹⁾ stammt eine Arbeit über Kohlensäure und Sauerstoff in der Weiche und auf der Tenne. In der Bestimmung beider Gase hat man ein gutes Mittel zur Kontrolle der Lebenstätigkeit der zu vermälzenden Gerste. In den unteren Gerstenschichten in der Weiche finden sich 1 Stunde nach Ablauf des Weichwassers bis zu 50 Vol.-% Kohlensäure. Der Kohlensäuregehalt der Haufenluft ist bei normal gearbeiteten Haufen niedrig, die Summe $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ entspricht ungefähr dem Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft, ähnlich liegen die Verhältnisse auch im Greifhaufen. Der geringere Schwund bei Anwendung der sogenannten Kohlensäurerast — G. Fries³²⁾ bestätigt diese Ersparnisse auf Grund von Beobachtungen im praktischen Betrieb — wird nicht durch Sauerstoffmangel verursacht, sondern ist eine Folge des Fehlens eines mechanischen Anreizes zur Atmungstätigkeit.

T. Chrzaszczyk³³⁾ hat Studien über die Amylase aus Mälzen verschiedener Getreidearten angestellt. Am stärksten verzuckernd fand er Weizenmalz, demnächst Gerstenmalz, am schwächsten Hirsemalz. Das stärkste Verflüssigungvermögen zeigte Roggenmalz, das schwächste wiederum Hirsemalz. Die größte dextrinierende Kraft entwickelte Weizenmalz, die schwächste Maismalz. F. Schönfeld³⁴⁾³⁵⁾³⁶⁾, zum Teil mit seinem Mitarbeiter S. Sokolowski³⁷⁾³⁸⁾ liefert eine größere Anzahl Arbeiten über das alte (1911) und das neue (1912) Malz und die damit im Zusammenhang stehenden Erscheinungen bei der Verarbeitung. Entsprechend der oben erwähnten unterschiedlichen Zusammensetzung der beiden in Frage kommenden Jahrgänge Gerste sind die 1911er Malze mineralstoffarm, die Hefen erweisen sich, entsprechend der Malzzusammensetzung unterernährt an Eiweiß und Phosphat. Malze, Würzen und Hefen aus 1912er Malzen sind wesentlich reicher an Mineralbestandteilen, die Hefe zeigt öfters Eiweißüberernährung, die Biere sind für Infektionen empfänglich. Die Hefenernte, die bei 1911er Malzen zu wünschen übrig läßt, ist gut, oft reichlich. Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen hat F. Schönfeld gemeinsam mit R. Brodmerek³⁹⁾⁴⁰⁾ eine größere Anzahl Würzen aus 1911er und 1912er Malzen untersucht. Bei den letzteren Würzen ist noch bemerkenswert, daß das Verhältnis Zucker : Dextrin und damit die Endvergärung niedriger ist als bei 1911er Würzen. Zur raschen Extraktbestimmung bei der technischen Malzanalyse empfiehlt H. Roeder⁴¹⁾ die Benutzung eines Schwimmkörpers, dessen Gewichtsverlust Maß der Dichte ist.

³⁰⁾ Z. ges. Brauwesen 36, 369; Angew. Chem. 26, II, 557 (1913).

³¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 297; Angew. Chem. 26, II, 429 (1913).

³²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 81; Angew. Chem. 26, II, 229 (1913).

³³⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 538; Angew. Chem. 27, II, 6 (1914).

³⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 237; Angew. Chem. 26, II, 389 (1913).

³⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 325; Angew. Chem. 26, II, 522 (1913).

³⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 524; Angew. Chem. 27, II, 68 (1914).

³⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 49; Angew. Chem. 26, II, 327 (1913).

³⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 97; Angew. Chem. 26, II, 327 (1913).

³⁹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 397; Angew. Chem. 26, II, 558 (1913).

⁴⁰⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 437; Angew. Chem. 26, II, 642 (1913).

⁴¹⁾ Z. ges. Brauwesen 36, 229; Angew. Chem. 26, II, 430 (1913).

Die Brauwasserfrage steht noch immer auf der Tagesordnung, und zahlreiche und umfangreiche Arbeiten beschäftigen sich wiederum mit ihr. Zunächst bringt W. Windisch⁴²⁾ wiederum eine Reihe von Veröffentlichungen zu diesem Thema. Die Schädlichkeit der Carbonate, namentlich bei Herstellung heller Biere vom Pilsener Typ, kann als einwandfrei erwiesen gelten. Freilich kommt es bei Beurteilung der Wässer nicht ausschließlich auf die Menge der darin enthaltenen Carbonate an, sondern vor allem darauf, an welche Base die Kohlensäure gebunden ist. Magnesiumcarbonat ist wesentlich schädlicher als Calciumcarbonat. Da ersteres schwieriger aus dem Wasser zu entfernen ist als letzteres, bringt Entcarbonisieren nicht immer die gewünschte Verbesserung des Wassers mit sich. Beim Kochen zwecks Ausscheidung der Carbonate vollziehen sich komplizierte Umsetzungen zwischen den im Wasser enthaltenen Salzen. Kochen unter Druck ist für die Magnesiumausscheidungen viel wirkungsvoller als Kochen ohne Druck. Aus Versuchen mit künstlich hergestellten Brauwässern über den Einfluß der Salze des Brauwassers auf die chemische Zusammensetzung von Würze und Bier erhält R. Hermann⁴³⁾ folgende Ergebnisse: das Kohlensäureion $[HCO_3]$ beeinflußt Extrakt- und Maltosegehalt und Acidität der Würzen ungünstig, diese Wirkung wird durch die Kationen in der Reihenfolge $Ca < Mg < Na$ verstärkt. Die Anionen $[SO_4]$ und $[Cl]$ haben die entgegengesetzte Wirkung, die durch die oben genannten Kationen kaum beeinflußt wird. Der Eiweißabbau ist unter dem Einfluß von $[HCO_3]$ -Ionen weniger weitgehend als unter dem von $[SO_4]$ oder $[Cl]$ -Ionen. Über den Einfluß des Brauwassers, des Auflösungsgrades des Malzes und des Maischverfahrens auf den Stickstoffgehalt der Würze an assimilierbarem Stickstoff gibt eine Arbeit von W. Windisch, H. Asemann und O. Hoffmann⁴⁴⁾ Aufschluß. Auch diese Vf. beobachten den hemmenden Einfluß der Carbonate und die fördernde Wirkung der Sulfate der Erdalkalien auf den Eiweißabbau. Der Grad des Abbaues findet vor allem seinen Ausdruck im Gehalt der Würzen an assimilierbarem Stickstoff. Aus Langmalz geht meist mehr assimilierbarer Stickstoff in Lösung als aus Kurzmalz, entsprechende Ausgestaltung des Maischverfahrens kann aber diese Unterschiede ausgleichen. Die zur Hefeernährung erforderliche Menge assimilierbarer Stickstoff wird aber unter allen Umständen auch von Kurzmalz abgegeben.

Auch K. Maurer und F. Steinecker⁴⁵⁾ stellen in einer Arbeit über den Einfluß von Brauwasser mit verschiedenem Gipsgehalt auf den Brauprozess den eiweißlösenden Einfluß des Gipses fest, indem liefern die gipsreichsten Wässer nicht die eiweißreichsten Würzen, nach Überschreitung eines Optimal-gipsgehaltes nimmt die gelöste Eiweißmenge wieder ab. Bezuglich des ungünstigen Einflusses der Carbonate auf die Ausbeute kann E. Heimann⁴⁶⁾ einen Unterschied zwischen Calcium- und Magnesiumcarbonat nicht feststellen, bei letzterem ist aber eine Erschwerung des Abläuterns zu beobachten. E. Moufang⁴⁷⁾ hat Wässer von verschiedenen Typ künstlich hergestellt und berichtet über die Ergebnisse seiner Versuche mit diesen Wässern hinsichtlich Ausbeute, Abläutern, Eiweißgehalt usw. Nach demselben Vf.⁴⁸⁾ liefern Brauwässer gleicher Alkalinität je nach dem Maischverfahren Würzen verschiedener Acidität. Die Alkalinität des Wassers erfährt nach Beobachtungen von A. Reichard⁴⁹⁾ folgende Veränderungen, wobei

⁴²⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 209, 225, 239, 310; Angew. Chem. **26**, II, 429 (1913).

⁴³⁾ Allg. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabrik **41**, 315; Angew. Chem. **26**, II, 482 (1913).

⁴⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 565; Angew. Chem. **27**, II, 66 (1914).

⁴⁵⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 44; Angew. Chem. **26**, II, 237 (1913).

⁴⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 424; Angew. Chem. **26**, II, 556 (1913).

⁴⁷⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 29; Angew. Chem. **26**, II, 237 (1913).

⁴⁸⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 121; Angew. Chem. **26**, II, 237 (1913).

⁴⁹⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 309, 333; Angew. Chem. **26**, II, 482 (1913).

die Phenolphthaleinrotfärbung als Maßstab für den Alkalinitätsgrad gilt: Die Alkalinität nimmt bei Erhitzen bis zur beginnenden Carbonatausscheidung zu, um dann gänzlich zu verschwinden. Bei weiterem Erhitzen tritt die Rotfärbung wieder auf, verschwindet aber wieder. Calciumsulfatzusatz beschleunigt das Verschwinden, Alkalinität und Carbonathärte gehen also nicht völlig parallel. Ähnliche Beobachtungen macht auch E. Moufang⁵⁰⁾, der vor allem die Beeinflussung der Alkalinität durch verschiedene Neutralsalze feststellt. Zur Frage der Unschädlichkeit machen der Carbonat e weist W. Windisch⁵¹⁾ auf den günstigen Einfluß des Gipses hin, so daß sich z. B. in Dortmund, in Burton usw. trotz sehr carbonatreicher Wässer gute helle Biere brauen lassen, da die Wässer gleichzeitig gipsreich sind. Über die Unschädlichmachung durch Ausscheiden (Entcarbonisieren) handeln Arbeiten von C. Bleisch⁵²⁾ und W. Windisch⁵³⁾; ersterer berichtet über die sogenannten Entcarbonisierungsapparate, letzterer erörtert die Verhältnisse beim Entcarbonisieren durch Kalk.

Eine sehr bedeutsame Arbeit, deren Umfang auch die auszugsweise Wiedergabe der Ergebnisse unmöglich macht, über die Umwandlung der Eiweißstoffe des Malzes während des Maischens, des Würzekochens und der Gärung veröffentlicht H. Schjerning⁵⁴⁾. H. T. Brown⁵⁵⁾ hat bei Versuchen über die Auflockungen in Würzen und Bier folgendes festgestellt. Die Trubausscheidung aus gehopften Würzen beim Abkühlen beginnt bei 54—57° und ist am stärksten bei 27—38°. Dem Gewicht nach handelt es sich nur um sehr geringe Mengen. Durch mechanische Bewegung lassen sich die feinen Trübungen, die gegen Hefe Giftwirkungen zeigen, zu größeren Flocken vereinigen (Bruchbildung). Die Ausscheidungen sind identisch mit dem sogenannten Glutin, je gründlicher daher die Bruchbildung, desto kälteunempfindlicher werden die Biere. Chemisch erweisen sich die Ausscheidungen als eine Verbindung von Hopfengerbstoff mit Malzeiweiß, sehr charakteristisch ist ihre leichte Löslichkeit auch in sehr verdünntem Alkali.

Zur Frage des Einflusses der Reaktion auf die Stärkeverzuckerung teilen W. Windisch und Derz⁵⁶⁾ einige Beobachtungen mit: die diastatische Kraft eines Malzauszuges, der zur Neutralisierung gegen Methyloange 3,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure erforderte, wurde bei Zusatz von 3,6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure vollkommen vernichtet. Es ergibt sich hieraus, daß selbst kleinste Mengen freier Schwefelsäure äußerst schädlich wirken. Bei Alkalizusatz hört die Diastasewirkung erst nach Zusatz von 16 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge auf. Das Malzfett scheint nach Versuchen von A. Fernbach und C. Ummarm⁵⁷⁾ beim Maischen keinerlei Änderungen zu erleiden, es findet sich völlig in den Trebern wieder.

III. Gärungsorganismen und Gärungsvorgang.

Einige Mikroorganismen aus Lambic-Bier: Willia belgica, Saccharomyces bruxellensis, Mycoderma lambica, Mycoderma Vanlaeriana beschreiben hinsichtlich Gärungs- und Assimilierungsvermögen P. Lindner und E. G. Gould⁵⁸⁾. Vier Pichiaarten sind Gegenstand einer Arbeit A. Klöckers⁵⁹⁾. H. Will und F. Noldin⁶⁰⁾ haben sich mit einigen schwarzen Hefen,

⁵⁰⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 211; Angew. Chem. **26**, II, 390 (1913).

⁵¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 513; Angew. Chem. **26**, II, 742 (1913).

⁵²⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 41; Angew. Chem. **26**, II, 237 (1913).

⁵³⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 378, 402; Angew. Chem. **26**, II, 556 (1913).

⁵⁴⁾ C. r. des trav. du Labor. de Carlsberg **9**, 237.

⁵⁵⁾ J. Inst. of Brewing 1913, 84.; nach Wochenschr. f. Brauerei **30**, 179.

⁵⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 533; Angew. Chem. **27**, II, 68 (1914).

⁵⁷⁾ Ann. Brass. et Distill. **16**, 289.

⁵⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 363; Angew. Chem. **26**, II, 484 (1913).

⁵⁹⁾ C. r. des trav. du Labor. de Carlsberg **10**, 207.

⁶⁰⁾ Z. Bakt. u. Paras. II, **39**, 1; Angew. Chem. **27**, II, 71 (1914).

Saccharomyces niger, beschäftigt, Hefen, denen alkoholisches Gärvermögen fehlt. Ferner hat Will gemeinsam mit F. Heinrich⁶¹⁾ über den *Saccharomyces amoenus*, die Hefe des neueren Amyloverfahrens gearbeitet. Derselbe Mikroorganismus ist ebenso wie der Rhizopus Delemar Gegenstand einer weiteren Arbeit von F. Heinrich⁶²⁾ über das Amyloverfahren in seiner jetzigen Form. Einige interessante Beobachtungen zur Physiologie der Essigbakterien teilt H. J. Watermann⁶³⁾ mit: Die niedrige Temperaturen bevorzugenden Essigpilze unterscheiden sich von den thermophilen durch ihr Gluconsäurebildungsvermögen, das letzteren völlig oder fast völlig fehlt. Aus Rohrzucker wird keine Säure gebildet, wohl aber aus Invertzucker. Die Alkohole Mannit, Glycerin, Erythrit, Sorbit, nicht aber Dulcit, werden zu den entsprechenden Ketosen oxydiert.

Die Geschwindigkeit und Größe der Hefevermehrung in Würze wird nach T. Carlson⁶⁴⁾ durch Variierung der äußeren Versuchsbedingungen in folgender Weise beeinflußt: Luftpzufluhr erhöht die Wachstumsgeschwindigkeit um 12%, Stickstoffzufluhr um 28%, Sauerstoffzufluhr verursacht eine etwa 15% betragende Veränderung. Die Ursache der Beschleunigung ist in der Entfernung der wachstumshemmenden Kohlensäure zu suchen. Der Ernteertrag, der durch Lüftung erhöht wird, ist in verdünnteren Würzen höher als in konzentrierten, da in letzteren der Alkohol stärker hemmt. Der Grad der Hefevermehrung in der Maisbrennerei beträgt wie J. Grünberg⁶⁵⁾ mitteilt, in der Satzmaische etwa das 6,3fache, in der Hauptmaische das 20,5fache. Größere Einsaat verringert die Vermehrung. Bei höheren Anstelltemperaturen geht die Vermehrung schneller vor sich, erreicht aber nicht den hohen Wert wie bei niederen.

Die Widerstandsfähigkeit von Hefen gegenüber verschiedenen Desinfektionsmitteln, wie Formaldehyd, Quecksilberchlorid, Fluorammon, Antiformin ist nach P. Lindner und O. Schmidt⁶⁶⁾ für dieselbe Hefe abhängig von der Temperatur, bei der die Hefe herangezüchtet worden ist. Die Desinfektionskraft der genannten Stoffe bei Temperaturen zwischen 10 und 25° läßt keine wesentliche Abhängigkeit von der Temperatur erkennen. H. Will⁶⁷⁾ weist darauf hin, daß die Würzekonzentration die Entwicklung der Organismen bei der biologischen Untersuchung von Brauwasser weitgehend zu beeinflussen vermag, so daß eine Nichtberücksichtigung dieser Tatsache leicht zu falschen Schlüssen führen kann. Die Beobachtung, daß ein geringer Zusatz von durch Kochen abgetöteten Hefezellen zu gärender Würze die Gärgeschwindigkeit stark steigert, wobei weiter eine gesteigerte Tätigkeit der Eiweißenzyme zu beobachten ist, will E. Mufang⁶⁸⁾ auf eine katalytische Tätigkeit der toten Hefenzellen zurückführen, die durch eine Emanationswirkung bedingt sein soll. N. L. Söhngen⁶⁹⁾, der über den Einfluß einiger Kolloide auf die alkoholische Gärung gearbeitet hat, ist der Ansicht, daß diese Wirkung der toten Hefenzellen analog derjenigen anderer Biokolloide, Torf, Gartenerde, Blutkohle usw. ist, die, vermutlich infolge ihrer kohlensäureentbindenden Wirkung, die Gärung günstig beeinflussen. Anorganische Kolloide wie Eisen-, Aluminiumoxyd, Kieselsäure sind indifferent, huminsaures Alkali wirkt schädigend. Auch H. Euler und H. Cassele⁷⁰⁾ haben über Katalysatoren der alkoholischen Gärung gearbeitet und im Zusatz geringer

Mengen organischer Salze, z. B. Ammonformiat oder Salzen von Oxysäuren wirkungsvolle Katalysatoren gefunden, die aber nur die Gärung durch lebende Hefe, nicht auch die Gärung durch Trockenhefe oder Preßsaft günstig beeinflussen. Glucose- und Saccharosegärung wird durch Ammonformiat viel stärker begünstigt als Mannosegärung. Bezuglich der Einwirkung von Säuren auf die alkoholische Gärung können Herr und Frau Rosenblatt⁷¹⁾ im Gegensatz zu anderen Forschern eine begünstigende Wirkung freier Säuren nicht beobachten. Dagegen wirken saure Salze, wie Monocalciumphosphat, -oxalat, -citrat, -dikaliumcitrat usw. entschieden günstig. Ester, wie Äthylacetat oder Amylacetat, wirken nach H. Will und R. Heuss⁷²⁾ in Würze in geringer Menge fördernd auf die Entwicklung von Hefen und Sproßpilzen. In größerer Menge hemmen sie. In mineralischen Nährsalzlösungen können die Ester fast allen der untersuchten Mikroorganismen als Kohlenstoffnahrung dienen. Th. Bokorny⁷³⁾ veröffentlicht wiederum⁷⁴⁾ eine Reihe von Arbeiten, die den Einfluß verschiedener Stoffe, Schwermetallsalze, Basen, Säuren, Neutralsalze auf Hefe und Gärung betreffen. Den seinerzeit von Gimel⁷⁵⁾ behaupteten günstigen Einfluß sehr geringer Mengen von Wismut- und Zinnsalzen auf die Gärung kann E. Pozzi-Escot⁷⁶⁾ nicht beobachten, er findet vielmehr eine schädliche Wirkung dieser Stoffe. Demgegenüber hält G. Gimel⁷⁷⁾ seine früheren Angaben aufrecht. Th. Bokorny⁷⁸⁾ findet unter bestimmten Versuchsanordnungen, daß Enzyme wie Diastase, Pepsin, Trypsin, Papayotin und Emulsin Hefe stark schädigen bzw. abtöten. Während im allgemeinen die lebenden Organismen gegen chemische Stoffe empfindlicher sind als die Enzyme, beobachtet H. Agulhon⁷⁹⁾ bezüglich der Boräsäure das Gegenteil. Lebende Hefe vermag noch bei 2% Boräsäure zu gären, die Zymasegärwirkung (im Macerationssaft) ist schon bei 1% erloschen. Diese Hemmwirkung ist keine Säurewirkung, sondern eine spezifische Wirkung des elektronegativen Komplexes. Nach G. Bertrand und R. Saizerac⁸⁰⁾ wirkt Mangansulfat bis zur Erreichung einer Optimalsalzkonzentration günstig auf die Essiggärung. Für Mycoderma aceti liegt dieses Optimum etwa bei $\frac{1}{10000}$ MnSO₄. Die von Lindner und Saito seinerzeit beobachtete Assimilierbarkeit der Maltose durch Hefe (im Gegensatz zur Glucose, die nur vergoren, nicht aber assimiliert wird) stellt A. J. Kluyver⁸¹⁾ fest, daß diese Assimilierbarkeit nur bei Maltose vorhanden ist, die durch stickstoffhaltige Verbindungen verunreinigt ist. Völlig reine Maltose wird ebenso wie Glucose assimiliert. P. Lindner⁸²⁾ bestätigt bei Nachprüfung seiner Versuche diese Angaben. Damit werden auch die Angaben von A. Kosowicz⁸³⁾ über die Fähigkeit der Hefen, Luftstickstoff zu assimilieren, der experimentellen Nachprüfung bedürftig, für eine Anzahl Organismen fiel, wie P. Lindner und C. W. Naumann⁸⁴⁾ mitteilen, diese Nachprüfung negativ aus.

Das Wachstum einiger Hefen und Pilze in gleichwertigen Alkohol- und Zuckerlösungen ist nach Versuchen von P. Lindner⁸⁵⁾ bei den gut assimilierenden Organismen annähernd gleich, manche Organismen geben in Alkohol größere Ernten als in Zuckerlösungen. Harnstoff wird bei Gegenwart von

⁶¹⁾ Z. Bakt. u. Paras. II, 39, 26; Angew. Chem. 27, II, 71 (1914).

⁶²⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 36, 317; Angew. Chem. 26, II, 743 (1913).

⁶³⁾ Z. Bakt. u. Paras. II, 38, 451; Angew. Chem. 26, II, 742 (1913).

⁶⁴⁾ Biochem. Z. 57, 313.

⁶⁵⁾ Z. f. Spiritus-Ind. 36, 59; Angew. Chem. 26, II, 330 (1913).

⁶⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 249; Angew. Chem. 26, II, 430 (1913).

⁶⁷⁾ Z. ges. Brauwesen 36, 157; Angew. Chem. 26, II, 390 (1913).

⁶⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 113; Angew. Chem. 26, II, 328 (1913).

⁶⁹⁾ Folia microbiologic. 2, 27; Chem. Zentralbl. 1913, I, 2168.

⁷⁰⁾ Z. physiol. Chem. 86, 122.

⁷¹⁾ Bll. Soc. Chim. [4] 13, 924.

⁷²⁾ Z. Bakt. u. Paras. II, 38, 539; Angew. Chem. 27, II, 71 (1914).

⁷³⁾ Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 53, 223, 941, 957, 973; Angew. Chem. 26, II, 398 (1913).

⁷⁴⁾ Angew. Chem. 26, I, 308 (1913).

⁷⁵⁾ Compt. rend. 147, 1324.

⁷⁶⁾ Bll. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 31, 49.

⁷⁷⁾ Bll. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 31, 128.

⁷⁸⁾ Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 53, 2571.

⁷⁹⁾ Compt. rend. 156, 1855.

⁸⁰⁾ Compt. rend. 157, 149.

⁸¹⁾ Biochem. Z. 52, 486.

⁸²⁾ Biochem. Z. 56, 163.

⁸³⁾ Angew. Chem. 26, I, 308 (1913).

⁸⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 589; Angew. Chem. 27, II, 71 (1914).

⁸⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 457; Angew. Chem. 26, II, 643 (1913).

Maltose oder Glucose als Kohlenstoffquelle nach P. Linder und G. Wüst⁸⁶⁾ von Hefen und Pilzen als Stickstoffquelle gut verwertet. H. J. Watermann⁸⁷⁾ hat bei der Prüfung einer großen Zahl stickstoffhaltiger Stoffe auf ihre Eignung als Stickstoffnahrung der Preßhefe in den aliphatischen Aminen gute Nährstoffe gefunden, von den aromatischen Aminen sind nur solche mit der Aminogruppe in der Seitenkette brauchbar. Säureamide mit Ausnahme von Formamid sind nicht assimilierbar. Die Gewöhnung der Hefe an Formaldehyd beruht, wie E. Pozzi-Escot⁸⁸⁾ angibt, nicht auf Oxydation des Aldehyds. Dieser bildet vielmehr mit aminogruppenhaltenden Bestandteilen der Nährösungen komplexe Verbindungen, die von der Hefe als Nährmittel verwertet werden.

Eine Arbeit von G. Dreyer⁸⁹⁾: Beiträge zur Chemie der Hefe behandelt in einem ersten Teil die Natur der Zellmembran. Die Membran ist ein Mannodextran, stickstoffhaltige Bestandteile fehlen. Bei der Hydrolyse wird neben Mannose und Glucose, die zu etwa gleichen Teilen entstehen, etwas Pentosan erhalten. Die Salkowskische⁹⁰⁾ Erythrocellulose ist in der Membran nicht enthalten, dieselbe ist möglicherweise identisch mit Glykogen. Der zweite Teil der Arbeit gilt dem Hefeneiweiß, aus frischer Preßhefe wurde koagulierbares Eiweiß gewonnen, das zu 40% aus Globulin, zu 60% aus Albumin bestand. Von bisher darin unbekannten Stoffen konnte A. Neville⁹¹⁾ im Hefenfett folgende nachweisen: Arachinsäure, F. 77°, eine ungesättigte Säure der Formel C₁₈H₃₂O₂. Eine von Hinsberg und Roos⁹²⁾ beschriebene Säure C₁₂H₂₂O₂ und ein bei 159° schmelzendes Cholesterin konnte Vf. nicht finden. Aus teilweise autolysierter Hefe hat P. Thoma⁹³⁾ zwei Proteinstoffe isoliert. Der eine, dem Casein ähnlich, gehört zu den Paranucleoproteiden und enthält 16,10—16,18% N, 1,75 bis 1,83% P und 0,38% S. Der andere ist ein Albumin — Vf. nennt ihn Cerevisin — mit 16,3—16,4% N und 0,89 bis 0,94% S. In saurer Lösung koaguliert er schon bei 41°. Gemeinsam mit S. Kolodziejska hat Thoma⁹⁴⁾ beide Stoffe der Hydrolyse unterworfen, das Proteid gibt höhere Werte für Ammoniak-, Humin- und Diaminostickstoff, das Cerevisin für Monoaminostickstoff. Bemerkenswert ist der hohe Lysingehalt in den Cerevisinspaltungsprodukten. In den Produkten der Totalhydrolyse des Hefeneiweiß fehlen nach H. Pringsheim⁹⁵⁾ Glykokoll und Alanin, in nur geringer Menge finden sich Prolin, Phenylalanin und Glutamin, die Hauptmenge bilden Valin und Leucin. Bei der Autolyse der Hefe entstehen auch flüchtige Basen, nach N. Iwanow⁹⁶⁾ neben Ammoniak auch Amine, wahrscheinlich Amylamin und Trimethylamin. Die Hydrolyse der Hefenucleinsäure verläuft, wie S. Amberg und W. Jones⁹⁷⁾ beobachtet haben, verschieden, je nachdem sie durch Preßhefe oder durch Trockenhefepräparate durchgeführt wird. Im ersten Fall treten Adenin und Guanin, im letzteren Fall Adenin und Guanosin auf.

F. Hayduck⁹⁸⁾ stellt fest, daß Hefe Alkohol enthält, und zwar eine der Alkoholkonzentration der umgebenden Flüssigkeit entsprechende Menge. Beim Lagern der Hefe findet eine Vermehrung dieses Alkoholgehaltes (infolge Glykogenvergärung) nicht oder nur in sehr geringem Maße statt. R. Goupil⁹⁹⁾ hat über die von Ambo-

myces Rouxii gebildeten phosphorhaltigen Verbindungen gearbeitet. Es lassen sich aus diesem Mikroorganismus drei Gruppen phosphorhaltiger Verbindungen gewinnen: anorganische Orthophosphate, ätherlösliche Lecithine und alkalilösliche Nucleinsäure. Letztere wird auf Kosten der Lecithine gebildet, die Nucleinphosphorsäure geht allmählich in anorganische über.

Die Darstellung von Hefinvertase geschieht nach S. Meisenheimer, St. Gambarkan und L. Semper¹⁰⁰⁾ zweckmäßig in der Weise, daß man aus Hefepresssaft mittels Schwefelsäure oder Oxalsäure die fällbaren Eiweißstoffe ausscheidet und dann aus dem Filtrat mittels Aceton die Invertase mit stark gesteigerter Wirksamkeit fällt. Der Gehalt an Invertase in der lebenden Hefe läßt sich nach denselben Vff.¹⁰¹⁾ sehr stark durch Züchten der Hefe in Rohrzuckerlösungen oder in Invertzuckerlösungen erhöhen. Beim Züchten in Glucoselösungen steigt der Invertasegehalt schwächer, stärker beim Züchten in Fructoselösungen. Eine Arbeit von H. Euler und D. Johnson¹⁰²⁾ beschäftigt sich mit der gleichzeitigen Änderung des Gehaltes an Invertase und Gärungsenzym in der lebenden Hefe. Das Inversionsvermögen wird durch Rohrzuckervorbehandlung der Hefe sehr stark erhöht, während die Gärkraft gegenüber der ursprünglich vorhanden gewesenen geschwächt wird. In den ersten 10—20 Stunden der Vorbehandlung ist jedoch auch eine Steigerung der Gärkraft zu beobachten. Noch wirksame Invertase fand C. Neuberger¹⁰³⁾ in 470 Tage altem Autolysat von Preßhefe. 1 Jahr 10 Monate alte Trockenhefe (nach Lebedew) vergor noch Brenztraubensäure, aber nicht mehr Zucker. Entfernt man aus Zymin oder Lebedewscher Trockenhefe durch Waschen das Koenzym, so vergären nach A. Hard¹⁰⁴⁾ diese ihres alkoholischen Gärvermögens beraubten Präparate noch Brenztraubensäure. Die Katalase und Zymase des Hefesaftes wird nach H. van Laer¹⁰⁵⁾ durch Papain gehemmt. Die beiden Enzyme finden sich im Hefesaft zum Teil in Form einer Verbindung mit einem Kohlenhydrat, das durch Amylase verzuckert werden muß. Letzteres Enzym regt anfänglich die Hefesaftenzyme an, später hemmt es sie. Als charakteristischen Unterschied zwischen Zymase und Carboxylase bezeichnen C. Neuberger und P. Rosenthal¹⁰⁶⁾ die viel größere Widerstandsfähigkeit der Carboxylase gegenüber schädigenden Einflüssen. Nach der Vff. Ansicht ist die Carboxylase ein Bestandteil der Zymase und verursacht durch ihre Tätigkeit die Kohlensäureentwicklung bei der Gärung. Die Wirkung der proteolytischen Enzyme in Dauerhefe wird nach S. Kostytschew und W. Brillian¹⁰⁷⁾ bei Abwesenheit von Zucker durch Zinkchlorid etwas gesteigert, in Zuckerlösungen etwas gehemmt.

Von den Arbeiten über den Verlauf der Alkoholgarung interessieren wiederum eine Anzahl, die sich mit den Beziehungen des Acetaldehydes zur Alkoholgarung beschäftigen. Wird Zucker bei Abwesenheit von Zinkchlorid durch Dauerhefe vergoren, so entspricht, wie S. Kostytschew und A. Scheloumow¹⁰⁸⁾ beobachtet haben, das Verhältnis Kohlensäure : Alkohol der Gärungsgleichung. Bei Gegenwart kleiner Mengen Zinkchlorid finden sich in den Gärungsendprodukten nur etwa 80% des verschwundenen Zuckers wieder, der Rest ist in Zwischenprodukte, vor allem Acetaldehyd verwandelt worden. Der Einfluß der Zinksalze auf die Aldehydbildung ist am schwächsten beim Phosphat, am stärksten bei Bromid und Jodid. Zum Nachweis der Acetaldehydbildung bei der

⁸⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 477; Angew. Chem. **26**, II, 743 (1913).

⁸⁷⁾ Folia microbiolog. **2**, Heft 2. Nach Chem. Centr.-Bl. 1914, I, 485.

⁸⁸⁾ Compt. rend. **156**, 1851 (1913).

⁸⁹⁾ Z. ges. Brauwesen **36**, 201; Angew. Chem. **26**, II, 398 (1913).

⁹⁰⁾ Ber. **27**, 497.

⁹¹⁾ Biochem. Journ. **7**, 341.

⁹²⁾ Z. physiol. Chem. **38**, 1.

⁹³⁾ Compt. rend. **156**, 2024.

⁹⁴⁾ Compt. rend. **157**, 243.

⁹⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei **30**, 399; Angew. Chem. **26**, II, 559 (1913).

⁹⁶⁾ Biochem. Z. **58**, 217.

⁹⁷⁾ J. of biol. Chem. **13**, 441.

⁹⁸⁾ Jahrb. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei Berlin **16**, 536.

⁹⁹⁾ Compt. rend. **156**, 959.

¹⁰⁰⁾ Biochem. Z. **54**, 108.

¹⁰¹⁾ Biochem. Z. **54**, 122.

¹⁰²⁾ Z. physiol. Chem. **84**, 97.

¹⁰³⁾ Biochem. Z. **56**, 495.

¹⁰⁴⁾ Biochem. Journ. **7**, 214.

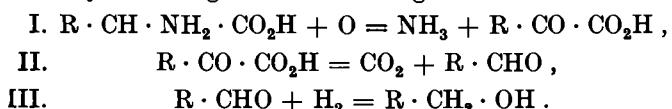
¹⁰⁵⁾ Z. Bakt. u. Paras. II, **37**, 529; Angew. Chem. **26**, II, 559 (1913).

¹⁰⁶⁾ Biochem. Z. **51**, 128.

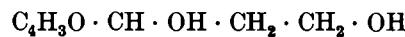
¹⁰⁷⁾ Z. physiol. Chem. **85**, 507.

¹⁰⁸⁾ Z. physiol. Chem. **85**, 493.

Alkoholgärung haben E. Buchner und K. Langheld¹⁰⁹) frischen, mit Zucker versetzten Macerationssaft oder Preßsaft nach Zusatz von Natriumphosphat im Extraktionsapparat während der Gärung mit Äther durchströmen lassen und dann im Äther den Aldehyd mittels p-Nitrophenylhydrazin nachgewiesen. C. Neuberg und J. Kerb¹¹⁰) sind der Ansicht, daß bei der Geringfügigkeit der Aldehydbildung auch bei Gegenwart von Chlorzink, die Annahme des Aldehyds als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung nicht berechtigt ist. Außerdem wird nach Versuchen der Vff. der Aldehyd durch Hefe nur zum Teil in Alkohol verwandelt, daneben entstehen noch andere Stoffe. Daß aber Aldehyd durch Hefe zu Alkohol reduziert wird, wie bereits Lebedew und Grizanow¹¹¹) angegeben, bestätigen Versuche von S. Kostytschew und E. Hübbe¹¹²). Eine andere Aldehydreduktion ist Gegenstand einer Arbeit von C. Neuberg und H. Steenbock¹¹³). Valeraldehyd wird durch gärende Hefe bis zu 84% der Theorie zum Amylalkohol reduziert. Diese Beobachtung macht es den Vff. wahrscheinlich, daß die von Ehrlich zuerst beobachtete Umwandlung der Aminosäuren im Fuselalkohole durch Hefe unter Mitwirkung der Carboxylase erfolgt, etwa nach folgendem Schema:



Bei der Einwirkung gärender Hefe auf Furfurol wird nach C. J. Lintner und H. v. Liebig¹¹⁴) außer Furfuralkohol noch Furyltrimethylen



gebildet. Chloralhydrat wird nach Versuchen von C. J. Lintner und H. Lüers¹¹⁵) zu Trichloräthylalkohol reduziert. Gegen andere Aldehyde wie Vanillin, m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd war Hefe wirkungslos.

Bei Vergärung von verdünnten Lösungen von Glucose, Fructose, Maltose und Rohrzucker mit sehr geringen Mengen Reinhefe werden nach E. Moufang¹¹⁶) je nach Temperatur und Dauer der Gärung auf 100 g vergorenen Zucker 1,8—3,3 g Säure (als Milchsäure berechnet) gebildet. Dabei liefern die verschiedenen Zuckerarten verschiedene Mengen flüchtige Säure. Die Säurebildung durch Hefe in Würzen während der Gärung ist nach A. Fernbach¹¹⁷) um so stärker, je geringer die ursprüngliche Acidität der Würze war. Unter den Säuren, die sich bei der Gärung in Gegenwart von Calciumcarbonat reichlich bilden, konnten A. Fernbach und M. Schoen¹¹⁸) Brenztraubensäure nachweisen.

A. Osterwald¹¹⁹) hat bei Essigbakterien, deren eines aus stichigem Obstwein, deren anderes aus einem Rotwein isoliert wurde, Milchsäurebildung svermogen beobachtet, und zwar wird die Milchsäure anscheinend aus Alkohol gebildet.

Nach P. Mayer¹²⁰) ist die der Oxymaleinsäure, deren leichte Vergärbarkeit bereits C. Neuberg¹²¹) festgestellt hat, stereoisomere Oxyfumarsäure ebenso wie das Kaliumsalz der Oxalessigsäure durch Hefe, Trockenhefe und Macerationssaft leicht vergärbar. Die freien Säuren treten in der Enolform auf, während das genannte Salz sich von der Ketoform herleitet.

Zur Bestimmung des Glycerins in vergorenen Flüssigkeiten schlägt E. Pozzi-

Escott¹²²) folgenden Weg vor: die Flüssigkeit wird nach Klärung von Alkohol, Aldehyd usw. befreit, mit Wasserdampf im Vakuum destilliert und im Destillat das Glycerin durch Titration mit Dichromat bestimmt.

Kristalle aus Bierhefen und Färbegläsern erwiesen sich nach H. Will¹²³) als in Hauptsache aus Calciumoxalat bestehend.

Versuche von W. Windisch und J. Klein¹²⁴) zur Säuerung von Brauereimaischen mit Hilfe des Bacillus Delbrücki zeigten, daß der genannte Bacillus zu diesem Zweck sehr wohl geeignet ist. Säuerung vor der Verzuckerung hat gesteigerte Ausbeute zur Folge. Die Menge der in Lösung gehenden N-haltigen Stoffe ist eine größere. Wie W. Windisch¹²⁵) in einer weiteren Arbeit zeigt, wird die Laboratoriumsausbeute stets erreicht, mitunter sogar übertroffen. Der Säuregehalt des Bieres erfährt eine starke Steigerung.

A. Pollak¹²⁶) hat ein Verfahren schützen lassen zur Säuerung von Maischen und anderen Gärungssubstraten für eine nachfolgende Alkoholgärung unter Verwendung von Ammoniumverbindungen. Durch allmäßliche, mehrfach wiederholte teilweise Absättigung der durch die Gärung entstandenen Säure mittels Ammoniak wird eine Anreicherung des Substrates mit stickstoffhaltigen Salzen der bei der Gärung entstehenden Säuren bewirkt. Ein Verfahren von E. Pohl¹²⁷) zur Beförderung von Keimungs- und Gärungsvorgängen unter Anwendung geeigneter anorganischer Nähr- und Reizstoffe ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Stoffe in Form feingemahlener Zeolithe oder als Zeolithe in Verbindung mit bekannten Nähr- und Reizstoffen in irgend einem geeigneten Zeitpunkt der Fabrikation den dabei verwendeten Materialien, dem Wasser, der Maische oder der Würze zugesetzt werden. M. Strauch¹²⁸) hat ein Verfahren und Vorrichtung zum Niederschlagen des Schaumes in Flüssigkeiten, besonders in gärenden Lufthefewürzen, patentiert erhalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß nicht die ganze, sondern nur ein z. B. von einem eingehängten trichterförmigen Gefäß eingeschlossener Teil der Flüssigkeitsoberfläche mit einer Fettschicht bedeckt wird, durch welche ständig ein Teil des Schaumes hindurchsinkt, der dabei verflüssigt wird.

Der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei sind zwei Verfahren zur Herstellung von Hefe mit Röstarama patentiert worden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung von Frischhefe mit selbstverdauter Hefe¹²⁹) oder mit Hefeextrakt¹³⁰) schneller Trocknung unterwirft. Ein weiteres Patent derselben Anstalt¹³¹) bezweckt Trocknen von Hefe unter Erhaltung ihrer Lebens- und Enzymkräfte. Die abgepreßte Hefe wird mit Zucker bis zur Verflüssigung gemischt und die erhaltene Masse ohne vorheriges Abpressen bei 40—60° getrocknet. Ein Verfahren der Diamalt-Gesellschaft¹³²) hat Veredelung und Konservierung von Hefe mit Hilfe von Persalzen neutraler oder alkalischer Reaktion, z. B. mittels Natriumpercarbonat zum Gegenstand.

Ozon als Brauereidesinfektionsmittel ist auch im Berichtsjahr Gegenstand einiger Arbeiten. Nach Versuchen von F. Schönfeld und K. Hoffmann¹³³)

¹⁰⁹) Ber. 46, 1972.

¹¹⁰) Biochem. Z. 58, 158.

¹¹¹) Ber. 45, 3256.

¹¹²) Z. physiol. Chem. 85, 408.

¹¹³) Biochem. Z. 52, 494.

¹¹⁴) Z. physiol. Chem. 88, 109.

¹¹⁵) J. physiol. Chem. 88, 122.

¹¹⁶) Z. ges. Brauwesen 36, 297; Angew. Chem. 26, II, 523.

¹¹⁷) Compt. rend. 156, 77.

¹¹⁸) Compt. rend. 157, 1478.

¹¹⁹) Z. Bakt. u. Paras. II, 37, 353; Angew. Chem. 26, II, 485 (1913).

¹²⁰) Biochem. Z. 50, 283.

¹²¹) Biochem. Z. 32, 323; 36, 72.

¹²²) Bll. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 30, 743.

¹²³) Z. ges. Brauwesen 36, 253; Angew. Chem. 26, II, 431 (1913).

¹²⁴) Wochenschr. f. Brauerei 30, 501; Angew. Chem. 26, II, 742 (1913).

¹²⁵) Wochenschr. f. Brauerei 30, 521; Angew. Chem. 27, II, 70 (1914).

¹²⁶) D. R. P. 266 396.

¹²⁷) D. R. P. 254 707.

¹²⁸) D. R. P. 259 484.

¹²⁹) D. R. P. 264 996.

¹³⁰) D. R. P. 266 001; Angew. Chem. 26, II, 682 (1913).

¹³¹) D. R. P. 267 436.

¹³²) D. R. P. 268 091.

¹³³) Wochenschr. f. Brauerei 30, 261; Angew. Chem. 26, II, 431 (1913).

läßt sich Gärkellerluft mittels Ozon nicht völlig keimfrei machen. Die völlige Sterilisierung kleinerer Wassermengen gelingt, dagegen gelang es nicht, Hefeaufschwemmungen völlig von Bakterien zu befreien, ohne die Hefe selbst zu schädigen. Ähnliche Ergebnisse bezüglich der Ozonisierung von Hefeaufschwemmungen erhielt C. A. Nowak¹³⁴⁾. Als gutes, sehr brauchbares Desinfektionsmittel bezeichnetet O. Bürgner¹³⁵⁾ Ozonwasser.

H. Zikes¹³⁶⁾ hat Untersuchungen über den Einfluß von Aluminium auf Hefe und Bier angestellt. Ein schädlicher Einfluß auf Hefewachstum, Gärungsenergie, Gärfähigkeit war nach keiner Richtung hin zu beobachten, so daß gegen eine Verwendung von Aluminium zur Herstellung von Gärbotitchen keine Bedenken bestehen. Wird Würze in Aluminiumgefäßern erhitzt, so entwickelt sich die Hefe langsamer in solcher Würze. Auf eine nicht zu unterschätzende Gefahr bei Verwendung von Aluminiumgefäßern macht O. Mohr¹³⁷⁾ aufmerksam: die ungemein schnell verlaufende Zerstörung des Metalls bei Berührung mit metallischem Quecksilber. Es empfiehlt sich, zur Ausschaltung dieser Gefahr, die Verwendung von Saccharometern mit Bleifüllung und Thermo metern mit Alkoholfüllung. E. v. Pickardt und W. Angermann¹³⁸⁾ berichten über bestätigende Versuche zum gleichen Thema.

IV. Gärungserzeugnisse.

F. Emständer¹³⁹⁾ weist auf die Bedeutung der Kolloide als Geschmacksträger im Bier hin. Vf. konnte beobachten, wie bei einem Bier beim Abkühlen ein unangenehmer Geschmack auftrat, und ist der Ansicht, daß dieser Geschmack dadurch hervorgerufen wurde, daß die Geschmacksstoffe bei tiefer Temperatur mit dem Gluten eine Verbindung eingegangen sind. In einer weiteren Arbeit behandelt derselbe Vf.¹⁴⁰⁾ die Wasserstoffionenkonzentration im Bier und bei dessen Bereitung. Diese Konzentration, deren Höhe stark von der Brauwasserzusammensetzung abhängt, beeinflußt im Sudhaus die Höhe der Ausbeute, den Verzuckerungsgrad, den Eiweißgehalt der Würze. Die Haltbarkeit des Bieres ist um so größer, je höher seine Wasserstoffionenkonzentration. Die Konzentration steigt während des Sudprozesses, wahrscheinlich infolge des enzymatischen Eiweißabbaues und der Ausscheidung von Kalksalzen, eine weitere allerdings unbedeutende Erhöhung tritt beim Hopfenkochen ein. Erreicht die Wasserstoffionenkonzentration im Bier eine genügende Höhe, etwa $\text{pH} < 4,4$, so ist zu schließen, daß abbaufähiges Eiweiß nicht mehr vorhanden ist. Wenn dann solches Bier beim Erhitzen unter Druck von 2 Atm. die Wasserstoffionenkonzentration nicht mehr ändert, kann es als absolut haltbar betrachtet werden. Die Schaufelhaftigkeit des Bieres macht sich nach O. Fürnrohr¹⁴¹⁾ beim Entkohlensäuren bemerkbar. Je größer der Gehalt des Bieres an schaumhaltenden Eiweißstoffen ist, desto höher und beständiger ist der dabei auftretende Schaum. Bei der Filtration werden schaumhaltende Primär albumosen entfernt. Derselbe Vf.¹⁴²⁾ behandelt weiter die Änderungen in der Konstitution des Eiweißes im Bier bei Anwendung von Wärme und Kälte. Erhitzen (beim Pasteurisieren) wie Unterkühlen bedingt weitgehende Veränderungen des Charakters der Biereiweißstoffe, in erster Linie der hochmolekularen. Dabei werden die löslichen Eiweißstoffe z. B. in unlösliche übergeführt. Die Acidität des Bieres nimmt dabei ab. Vf. macht Vor-

schläge, wie die Eiweißausscheidungen beim Pasteurisieren eingeschränkt werden können. E. Kayser¹⁴³⁾ hat ausfa de n z i e h e n d e m B i e r einen bislang unbekannten Mikroorganismus isoliert, der eingehend beschrieben wird. Der Mikroorganismus zersetzt die meisten Zuckerarten unter Bildung von Milchsäure und flüchtigen Säure. Kalksalze begünstigen seine Entwicklung, Alkohol hemmt sie in Mengen bis zu 6% nicht.

Der Hansa-Brauerei¹⁴⁴⁾, Königswusterhausen, ist ein Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigem Bier patentiert worden, dadurch gekennzeichnet, daß durch geeignete Bemessung der Hefegabe bei der Hauptgärung für reichliche Milchsäurebildung gesorgt wird und beim Überfüllen des Bieres von den Gärbotitchen auf die Lagerfässer Eisenhydroxyd oder eine andere geeignete Eisenverbindung im Überschuß zugesetzt wird, welche mit der bei der Haupt- und Nachgärung entstandene Milchsäure milchsaurer Eisen bildet.

In einer Arbeit über neue Methoden der Spiritusrektifikation zeigt H. Masing¹⁴⁵⁾, daß die Konzentrationszunahme auf den Kolonnenböden langsamer erfolgt, als nach der Gröhning'schen Tabelle zu erwarten ist. Man kann die Rektifikation ohne Schaden für die Qualität des Rektifikates und bei bedeutenden Wärmersparnissen durchführen, wenn der zu rektifizierende Spiritus weniger stark als üblich verdünnt wird.

E. Duntze¹⁴⁶⁾ berichtet wiederum über die Ergebnisse der Untersuchung zahlreicher Proben von Trinkbranntweinen. Der niedrigste beobachtete Alkoholgehalt betrug 10 Vol.-%, der höchste 69,0 Vol.-% Alkohol. Der Prozentsatz höher prozentiger Branntweine ist stark zurückgegangen zugunsten der schwächer prozentigen. Methylalkohol wurde nicht gefunden, ebensowenig eigentliche Branntweinschärfen. W. Behrend¹⁴⁷⁾ gibt einen Auszug aus dem amtlichen Bericht in den Vierteljahrsheften zur Statistik des Deutschen Reichs über Alkoholstärke und Preise der Trinkbranntweine in den Jahren 1909/10 und 1911/12.

Zur sicheren Unterscheidung, ob Rum, Rumverschnitt oder Kunstrum vorliegt, genügt nach H. Finken¹⁴⁸⁾ meist eine Bestimmung der Gesamtmenge Ester, der freien Ameisensäure und der Esterameisensäure, eventuell noch die Bestimmung des Rumrechstoffs nach Micko. Umfangreiches analytisches Material über Zusammensetzung echter Rumsorten verschiedenster Herkunft: Martinique, Réunion, Cochinchina, Jamaica, British-Guayana) veröffentlicht J. Sanerans¹⁴⁹⁾. Aus den Analysen einiger Obstbranntweine, die Th. v. Fellenberg¹⁵⁰⁾ mitteilt, sei erwähnt, daß eine der untersuchten Proben größere Mengen Benzaldehyd-cyanhydrin enthielt. Den Amylalkoholgehalt in Rohfuselölen bestimmte G. Heinzelmann¹⁵¹⁾ durch Destillationsanalyse mittels Birektifikator zu 52 bis 77,8 Vol.-%. H. P. Barendrecht¹⁵²⁾ gibt eine Methode zur Bestimmung sehr geringer Alkoholmengen mittels alkalischem Permanganat. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung von Methylalkohol in Spirituosen läßt sich nach Th. v. Fellenberg¹⁵³⁾ in folgender Weise durchführen: schüttelt man den durch geeignete Vorbehandlung von Aldehyden, Estern usw. befreiten, auf 40% Alkoholgehalt eingestellten Alkohol mit Äther aus, so ist die Lage der Trennungsschicht von der Gegenwart oder dem Fehlen von Methylalkohol abhängig. Unter Umständen kann die

¹³⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 5, 668; Angew. Chem. 27, II, 141 (1914).

¹³⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 285; Angew. Chem. 26, II, 432 (1913).

¹³⁶⁾ Allg. Z. f. Bierbrauerei 41, 71; Angew. Chem. 26, II, 238 (1913).

¹³⁷⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 309; Angew. Chem. 26, II, 432 (1913).

¹³⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 361; Angew. Chem. 26, II, 484 (1913).

¹³⁹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 30, 387; Angew. Chem. 26, II, 559 (1913).

¹⁴⁰⁾ Kolloid-Z. 13, 156.

¹⁴¹⁾ Z. ges. Brauwesen 36, 474; Angew. Chem. 26, II, 742 (1913).

¹⁴²⁾ Z. ges. Brauwesen 36, 429; Angew. Chem. 26, II, 643 (1913).

¹⁴³⁾ Compt. rend. 156, 1266.

¹⁴⁴⁾ D. R. P. 261 305.

¹⁴⁵⁾ Chem.-Ztg. 37, 329; Angew. Chem. 26, II, 484 (1913).

¹⁴⁶⁾ Untersuchungen über Zusammensetzung und Preise der Trinkbranntweine im Kleinhandel und im Ausschank im Jahre 1912.

¹⁴⁷⁾ Z. Spiritus-Ind. 36, 441.

¹⁴⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 25, 589; Angew. Chem. 26, II, 461 (1913).

¹⁴⁹⁾ Ann. des Falsifications 6, 488.

¹⁵⁰⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hygiene 4, 146.

¹⁵¹⁾ Z. Spiritus-Ind. 36, 14; Angew. Chem. 26, II, 330 (1913).

¹⁵²⁾ Z. anal. Chem. 52, 167; Angew. Chem. 26, II, 652 (1913).

¹⁵³⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hygiene 4, 122.

Methode zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols benutzt werden. Über eine Methode zur Bestimmung des Methylalkohols mittels Chromsäure berichtet J. Meyerfeld¹⁵⁴⁾.

Der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)¹⁵⁵⁾ ist ein Verfahren zur Spiritusvergällung mittels Allylformiat patentiert worden. H. Oldenkop¹⁵⁶⁾ bespricht die neueren Anforderungen, die an Vergällungsholzgeist gestellt werden, und deren wesentlichste die Anforderung eines Höchstgehaltes von 40 Gew.-% Methylalkohol ist. Die Methylalkoholbestimmung hat nach der Methode von Verley & Bölsing¹⁵⁷⁾ durch Veresterung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin zu erfolgen.

R. Heinze¹⁵⁸⁾ hat verschiedene Apparatebaumaterialien auf die Widerstandsfähigkeit gegen den zerstörenden Einfluß der in Kartoffelmaischen vorkommenden Säuren untersucht. Am wenigsten wurde emailliertes Gußeisen angegriffen, am stärksten Gußeisen ohne Gußhaut. Kupfer und Aluminium wurden nur wenig, und zwar annähernd gleich stark angegriffen.

H. Wüstenfeld¹⁵⁹⁾ ist es nunmehr gelungen, die Schnellbereitung mittels Reinzuchtessigbakterien im Großbetrieb durchzuführen, nachdem bereits seit Jahren erfolgreiche Versuche im Kleinen gemacht worden waren. Um die Lebensdauer von Essigbakterien in Kulturen, die eine nur recht beschränkte ist, zu erhöhen, empfiehlt H. Frings jun.¹⁶⁰⁾ die Verwendung flüssiger Nährböden anstatt fester und die Aufbewahrung in Gefäßen, bei denen die luftberührte Oberfläche im Verhältnis zur Flüssigkeitsmenge klein ist. Ein vom Vf. konstruierter, für diesen Zweck geeigneter Kulturkolben wird beschrieben. Versuche mit einem Dreheisigbildner ergeben, wie H. Wüstenfeld und Th. Foehr¹⁶¹⁾ mitteilen, daß die Leistungsfähigkeit dieses Bildners eine wesentlich geringere ist als die der üblichen Bildner. Andererseits ist aber die Ausbeute eine sehr gute, und die Qualität des Essigs eine hervorragende. Geringe Infektionsmöglichkeit und leichte Sterilisierbarkeit des Bildners müssen als weitere Vorteile des Bildners erwähnt werden.

In einer Arbeit über den Ameisensäuregehalt einiger Essigessenzen und Essige zeigen dieselben Vff.¹⁶²⁾, daß die Spritessige in ihrer großen Mehrzahl keine Ameisensäure enthalten. In Weinessigen fanden sich stets geringe Mengen Quecksilberchlorid reduzierende Substanzen. Der Ameisensäuregehalt der Essenzen lag bei 0,017—1,26%.

[A. 65.]

Die technischen Methoden zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstoff vom Standpunkt der chemischen Kinetik.

Von G. GRUBE und P. NITSCHE.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Techn. Hochschule zu Dresden.)

(Eingeg. 17.4. 1914.)

1. Einleitung.

Die stetige schnelle Steigerung der Kalkstickstoffproduktion in den letzten Jahren und der Umstand, daß besonders in den Anfangsstadien der Kalkstickstoffindustrie die Landwirtschaft sich nur schwer entschloß, den Kalkstickstoff als Düngemittel zu verwenden, haben zur Ausarbeitung von Verfahren geführt, welche die Überführung des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffes in andere

¹⁵⁴⁾ Chem.-Ztg. 37, 649.

¹⁵⁵⁾ D. R. P. 258 243; Angew. Chem. 26, II, 330 (1913).

¹⁵⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 26, 129; Angew. Chem. 26, II, 644 (1913).

¹⁵⁷⁾ Ber. 34, 3354.

¹⁵⁸⁾ Z. Spiritus-Ind. 36, 351.

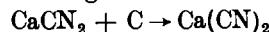
¹⁵⁹⁾ Deutsche Essigind. 17, 381.

¹⁶⁰⁾ Deutsche Essigind. 17, 114.

¹⁶¹⁾ Deutsche Essigind. 17, 73.

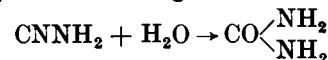
¹⁶²⁾ Deutsche Essigind. 17, 46.

brauchbare Stickstoffverbindungen ermöglichen. So hat es sich gezeigt, daß man aus Kalkstickstoff durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf den Stickstoff quantitativ in Form von Ammoniak gewinnen kann. Man hat ferner versucht, dadurch, daß man den Kalkstickstoff bei Gegenwart eines Alkalialzes, z. B. Kochsalz oder Soda, als Flußmittel, auf höhere Temperatur erhitzt, das Calciumcyanamid in Cyanid überzuführen gemäß der Gleichung:



Endlich sind in der jüngsten Zeit einige Methoden bekannt geworden, mit Hilfe deren man, ausgehend von dem wässrigen Auszuge des Kalkstickstoffes, einerseits Harnstoff und andererseits Dicyandiamid gewinnen kann.

Zur Darstellung von Harnstoff verfährt man so, daß man den wässrigen Auszug des Kalkstickstoffes, der alkalisch reagiert, mit so viel Schwefelsäure ansäuert, daß die Säure im Überschuß vorhanden ist, und die Lösung längere Zeit erwärmt¹⁾. Dann wird gemäß der Gleichung:



das in der Lösung befindliche Cyanamid in Harnstoff überführt. Die Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in sauren oder auch neutralen Cyanamidlösungen wird sehr erhöht, wie Im mendorff und Kappen²⁾ gefunden haben, wenn gewisse Katalysatoren in der Lösung zugegen sind. Immer aber ist, wie es scheint, die Bildung von Harnstoff aus Cyanamidlösungen an eine saure Reaktion der Lösung gebunden.

Will man dagegen aus dem wässrigen Kalkstickstoffauszuge Dicyandiamid gewinnen, so muß man in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur arbeiten. Schon im Jahre 1862 teilt J. Haag³⁾ eine Beobachtung Streckers mit, daß eine wässrige Lösung von Cyanamid, mit einigen Tropfen Ammoniak oder Anilin versetzt, in der Wärme sich nach kurzer Zeit in eine Krystallmasse von Dicyandiamid verwandle. Später hat dann Erlwein⁴⁾ gefunden, daß beim Auslaugen des Kalkstickstoffes mit Wasser Dicyandiamidbildung auftritt, und neuerdings hat F. Reiß⁵⁾ darauf hingewiesen, daß Dicyandiamid in wässrigen Cyanamidlösungen bei höherer Temperatur in Gegenwart von Oxyden, Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien und alkalischen Erden gebildet wird.

In der deutschen Patentliteratur sind zwei Methoden zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstoff beschrieben: Nach dem Verfahren des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Außig⁶⁾ fällt man aus dem wässrigen Auszug des Kalkstickstoffes bei Gegenwart einer der Hälfte des vorhandenen Cyanamids äquivalenter Menge Ammoniak den Kalk mit Kohlensäure aus und dampft die vom Calciumcarbonatniederschlag getrennte Lösung zur Krystallisation oder ganz zur Trockne ein. Es wird also bei diesem Verfahren die vom Kalk befreite Cyanamidlösung bei Gegenwart von Ammoniak bzw. Ammoniumcarbonat eingedampft. Nach einem zweiten von Im mendorff und Kappen⁷⁾ gefundenen Verfahren⁷⁾ gewinnt man das Dicyandiamid, indem man neutrale oder alkalische Lösungen von Cyanamid bei Gegenwart von Cyanamidverbindungen der Schwermetalle als Bodenkörper auf höhere Temperatur erwärmt.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einmal den Reaktionsverlauf der Dicyandiamidbildung nach diesen beiden Verfahren und die technische Brauchbarkeit derselben experimentell zu studieren und zweitens ein neues Verfahren zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflösungen mitzuteilen, welches die Dicyandiamidbildung ebenfalls mit guter Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute gestattet und vor den obigen Verfahren einige Vorteile zu besitzen erscheint.

¹⁾ D. R. P. 239 309 der Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiengesellschaft.

²⁾ D. R. P. 254 474, 256 524, 256 525, 257 642, 257 643.

³⁾ Liebigs Ann. 122, 22 (1862).

⁴⁾ Angew. Chem. 16, 520 (1903).

⁵⁾ Biochem. Z. 25, 460 nach Chem. Zentralbl. 1910, II, 377.

⁶⁾ D. R. P. 252 273.

⁷⁾ D. R. P. 257 769.