

den basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und dessen Vierwertigkeit ergeben. So erinnern dieselben an die vor 57 Jahren publizierte Jugendarbeit B a e y e r s. Damals sprachen seine Versuche für die wechselnde Valenz des Arsen, jetzt dafür, daß der Sauerstoff nicht nur als zweiwertiges, sondern auch als vierwertiges Element funktionieren kann.

Von dem Jahre 1858 an bis zum heutigen Tage hat A d o l f v o n B a e y e r unermüdlich sein ganzes Interesse und seine große Arbeitskraft der Förderung der Wissenschaft zugewandt; er ist in seinen Untersuchungen dem Arbeitsgebiet, welches er von Anfang an gewählt hat, treu geblieben. Auf fast allen Gebieten der organischen Chemie war er bahnbrechend tätig und hat in hervorragender Weise länger als ein halbes Jahrhundert dazu beigetragen, daß sich die organische Chemie so großartig entwickeln konnte, wie dies der Fall war.

Zutreffend dürfen wir deshalb auf sein Schaffen und Forschen G o e t h e s schöne Worte anwenden:

Stets geforscht und stets gegründet,  
Nie geschlossen, oft geründet,  
Ältestes bewahrt mit Treue,  
Freundlich aufgefaßt das Neue.

Wenn A d o l f v o n B a e y e r jetzt auf alles, was er erstrebt und geleistet hat, zurückblickt, so muß ihn ein Gefühl hoher innerer Befriedigung und berechtigten Stolzes erfüllen. Wir, seine deutschen Fachgenossen, sind glücklich, daß der große Meister unserem Vaterland angehört, und wir sind alle von dem Wunsch beseelt, daß ihm ein gütiges Geschick noch viele glückliche Jahre bescheren möge, und ihm auch fernerhin bei voller körperlicher Gesundheit seine bisherige Geistesfrische erhalten bleibe.

## Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1914.

Von A. BAUDREXEL.

(Eingeg. 29./9. 1915.)

### I. Chemie der Rohstoffe.

Das Berichtsjahr 1914 wies, wenn auch die letzten 5 Monate desselben nach außen hin unter dem Zeichen des Weltkrieges standen, trotzdem eine sehr fruchtbare wissenschaftliche Tätigkeit auch auf dem weiten Gebiete der Gärungswissenschaft auf, so daß auch hier ein zusammenfassender Bericht wie in den letzten Jahren die Veröffentlichung der Fortschritte dieses Jahres notwendig macht. Hat doch u. a. gerade die Rohstofffrage in der Spiritusfabrikation durch die Kriegsverhältnisse besonderes Interesse erheischt.

Was die Gersten des Jahres 1914 anbelangt, so lauten die diesbezüglichen Berichte über deren Untersuchungen übereinstimmend dahin, daß einerseits der Wassergehalt, wenn zwar im Durchschnitt etwas geringer als im Vorjahr, doch als normal anzusprechen ist, andererseits übertrifft der Eiweißgehalt der Gersten denjenigen des Jahres 1913. Die verschiedenen Arbeiten (z. B. von K. W i n d i s c h<sup>1)</sup>, H. W o l f s<sup>2)</sup>, H. J a j e k<sup>3)</sup>, F r i e s<sup>4)</sup>, J. B. A.<sup>5)</sup>, S e i b r i g e r<sup>6)</sup>, K o r i t s c h o n e r<sup>7)</sup> berichten dementsprechend auch über einen geringeren Extrakt- und Stärkegehalt, als ihn die 1913er Gersten aufwiesen. Die Keimversuche ergaben sehr hohe Keimungsenergie bzw. Keimfreudigkeit der Gersten, das Wachstum war im allgemeinen hitzig, was natürlich mit dem hohen Eiweißgehalt der 1914er Gersten zusammenhängt; über das Aussehen der Gerste wird von S c h ö n<sup>8)</sup> berichtet, daß sie im allgemeinen sattgelb ist und ein auffallend schmales Korn aufweist.

Betreffend Einfluß künstlicher Trocknung auf die Stoff- und Zustandsveränderungen der Gerste bespricht J. F. Hoffmann<sup>9)</sup> die Vorteile der Gerstentrocknung, die er als in den meisten Fällen gewinnbringend, in keinem Falle aber schädlich und verlustbringend bezeichnet. Die Trock-

nung verhüte die Verschlechterung ursprünglich feuchter Gerste, verbessere die notreife Gerste, verhindere Verluste durch Atmung und Mikrobenwucherung und damit auch sehr wahrscheinlich eventuelle Extraktverluste. Ein Ungenauer<sup>9a)</sup> berichtet ebenfalls über günstige Erfahrungen in der Praxis mit der Gerstentrocknung auf der Darre bei 35—36°. C o b l i t z<sup>10)</sup> hat praktische Mälzungsversuche mit getrockneter Gerste ausgeführt und schnelle Wasseraufnahme in der Weiche, gleichmäßiges Spalten und vorzügliches Auflösen bis in die Spitze des Kernes konstatiert. A. C l u ß<sup>11)</sup> veröffentlicht neuere Erfahrungen über die Behandlung der Gerste von der Ernte bis zur Verarbeitung unter spezieller Berücksichtigung der Trocknungsfrage. Ü b e r<sup>12)</sup> berichtet über abnorme Erscheinungen, welche bei der Vergärung von Wurze aus bei 22—25° in der Luft getrockneter Gerste auftreten. Über die Schädlinge der Gerstenwurzel veröffentlicht H. Z i k e s<sup>13)</sup> in der Hauptsache eine Zusammenfassung der bisher in der Literatur bekannt gewordenen Erkrankungen, die bei Verarbeitung von Gerste zu Malz auf der Tenne an den Wurzeln des Grünmalzes beobachtet wurden.

Eine systematische mikroskopische Untersuchung über die spezifischen Unterschiede der Gerstenvarietäten C h e v a l l i e r und G o l d t h o r p e bezüglich ihrer Stärkekörner hat V i n e s<sup>14)</sup> durchgeführt und gefunden, daß vor allem schon in der Form der Stärkekörner ein Unterschied besteht. Bei der Goldthorpegerste herrscht die runde bei der Chevalliergerste die eiförmige Gestalt der Stärkekörner vor; noch charakteristischer ist, daß bei der Goldthorpegerste die Zahl der unter  $1/10000$  Zoll Durchmesser großen Stärkekörner unzweifelhaft größer ist als bei der Vergleichsgerste.

Über die Zuckerrarten des Weizens und der Gerste im Ruhezustande und während der Keimung bringt A. K l u y v e r<sup>15)</sup> (referiert von B a u) eine umfangreiche Abhandlung, in welcher er für ungekeimte Gerste und Weizen zunächst das Vorhandensein von R a f f i n o s e, R o h r z u c k e r u n d M o n o s o n (Glucose und Fruchtzucker) feststellen konnte. Ungekeimter Weizen und Gerste enthalten keine Maltose und nur wenig Raffinose; letztere verschwindet zudem während der Keimung vollständig, während die Maltose im Verlaufe der Keimung gebildet wird. Eine Z u n a h m e während der Keimung erleidet der Rohrzucker beim Weizen innerhalb

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 403—405 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 25 [1915].

<sup>2)</sup> Bayr. Brauer-Journal **24**, 413—414 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 25 [1915].

<sup>3)</sup> Allg. Anzeiger f. Brauerei **30**, 1006—1007 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 26 [1915].

<sup>4)</sup> Z. ges. Brauwesen **37**, 445 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 680 [1914].

<sup>5)</sup> Tagesztg. f. Brauerei **12**, 1361 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 26 [1915].

<sup>6)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 355 [1914]; Tagesztg. f. Brauerei **12**, 1007, 1079 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 646 [1914].

<sup>7)</sup> Brau- u. Malzindustrie **15**, 284 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 645 [1914].

<sup>8)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 423—425 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 26 [1915].

<sup>9)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 247 u. fl. [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 547 [1914].

<sup>9a)</sup> Brau- und Malzindustrie **15**, 180—182 [1914].

<sup>10)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 331 u. 332 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 645 [1914].

<sup>11)</sup> Allg. Z. f. Bierbrauerei **42**, 253, 265, 277, 295 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 546 [1914].

<sup>12)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 319 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 645 [1914].

<sup>13)</sup> Allg. Z. f. Bierbrauerei **42**, 469—471 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 101 [1915].

<sup>14)</sup> Journal of the Inst. of Brewing **20**, 23 [1914]; ref. in Wochenschrif f. Brauerei **31**, 78 [1914].

<sup>15)</sup> Biochemische Suikerbepalingen, Leiden 1914; ref. in Wochenschrif f. Brauerei **31**, 456 [1914].

120 Stunden von 0,73 auf 2,79% bei der Gerste innerhalb 144 Stunden von 0,76 auf 3,91%; auf der Darre tritt weitere Erhöhung ein; desgleichen vermehrt sich auch der Gehalt an Monosäuren während des Weichens und Keimens.

F. Schönfeld berichtet auch in Gemeinschaft mit S. Sokolowsky<sup>16)</sup> und mit G. Schönfelder<sup>17)</sup> über die Mineralbestandteile des Malzes 1913/14 sowie diejenigen von Gerste, Würze, Bier und Hefe, und gibt Anleitungen für die verschiedenen chemischen Bestimmungsverfahren an die Hand. Mit letzterem Verfasser behandelt er auch die Bedeutung der Hefebestandteile für den Lebenszustand der Hefe. Nach einer Arbeit von H. Leberle und H. Lüers<sup>18)</sup> hat das Mälzen keinen praktischen Einfluß auf den Gehalt an Ammoniakstickstoff; dieser schwankt bei verschiedenen Gersten zwischen 0,040 und 0,067% in der Trockensubstanz. Lagerung, Düngung oder Berechnung sind ohne Einfluß auf die Menge des Ammoniakstickstoffs.

Kuphala<sup>19)</sup> berichtet über hohen, zum Teil sogar sehr hohen Bitterstoffgehalt des Hopfens (meist bayerischer Herkunft), 16,5 bis 20,7%. Das Aroma ist mild, rein und edel.

F. Raback<sup>20)</sup> hat in einer umfangreichen und eingehenden Arbeit die flüchtigen Bestandteile des Hopfens verschiedener Provenienz und Jahrgänge untersucht, um auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften der gewonnenen Hopfenöle Schlüsse auf die Herkunft und das Alter des Hopfens zu ziehen. Es ergab sich, daß das Aroma des Hopfens durch Ester, die einen großen Teil des Öles ausmachen, hervorgerufen wird. Die flüchtigen Öle des Hopfens bestehen in der Hauptsache aus dem Terpen Myrcen sowie aus den Estern des Myrcenalkohols und höheren Fettssäuren ( $C_6H_{13}COOH$  bis  $C_8H_{17}COOH$ ). Außerdem sind auch noch das Sesquiterpen: Humulen, Spuren von freier Säure, Formaldehyd sowie allem Anschein nach auch einige freie Alkohole vorhanden. Sowohl der Estergehalt wie auch der Gehalt an den verschiedenen Ölen schwankt je nach Herkunft und Jahrgang. Doch lassen die Untersuchungen erkennen, daß der Estergehalt der Hopfenöle bestimmter Provenienz oder eines bestimmten Jahres sich sehr ähnlich sind.

Die Ergebnisse der Anbauversuche der deutschen Kartoffelkulturstation vom Jahre 1913 wurden wieder von C. v. Eckenbrecher<sup>21)</sup> veröffentlicht und zusammengestellt. Der Durchschnittsstärkegehalt war mit 17,5% um 0,4% höher als der des Vorjahres, dagegen um 0,7% geringer als 1912. Der höchste Knollenertrag von 345,1 dz pro 1 ha wurde durch „Attuk“, eine Dolkowskische Züchtung, erreicht (65,5 dz Stärke pro 1 ha). Der Stärkegehalt aller auf 32 Versuchsfeldern verteilten Kartoffelsorten schwankte zwischen 16,0 und 19,8%. Die beobachteten Grenzwerte an Eiweiß waren nach J. F. Hoffmann und F. Preckel<sup>22)</sup> 1,16 und 3,09%, die Grenzzahlen des Stärkegehaltes haben sich zwar gegen die des Jahres 1912 verbessert, stehen aber hinter denen der Jahre 1909, 1910 und 1911 zurück.

J. F. Hoffmann und C. v. Eckenbrecher<sup>23)</sup> berichten über Kalidüngungsversuche und stellen fest, daß bei Kalidüngung der Ernteertrag gesteigert werden kann, daß der Stärkeertrag (und der Stärkegehalt) dagegen sich

<sup>16)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 37–38 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 213 [1914].

<sup>17)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 245, 493–495 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 549 [1914].

<sup>18)</sup> Z. ges. Brauwesen **31**, 321 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 547 [1914].

<sup>19)</sup> Tagesschr. f. Brauerei **12**, 1389 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 26 [1915].

<sup>20)</sup> Journal of Agricul. Research Washington II, Nr. 2; ref. in Wochenschr. f. Brauerei **31**, 332 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 545 [1914].

<sup>21)</sup> Jahrb. Ver. Spiritusfabr. **14**, 61 [1914]; siehe auch: Ergänzungsheft d. Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 1 u. ff. [1914].

<sup>22)</sup> Ergänzungsheft d. Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 67–68 [1914].

<sup>23)</sup> Ergänzungsheft d. Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 60 [1914].

verringert; in gleicher Weise war auch der Eiweißertrag bei fast allen Versuchen ein kleinerer wenn Kali gedüngt war, als ohne Kalidüngung.

A. Baudrexel<sup>24)</sup> stellt durch gasanalytische Untersuchungen der bei der Milchsäuregärung entstehenden Gase fest, daß auch bei der Kartoffelsäuerung durch die Tätigkeit der Milchsäurebakterien kein Verlust an organischer Substanz stattfindet. Nach ihm hat, wie nach früheren Versuchen von Hennberg zu erwarten war, das Schäumen frisch geriebener Kartoffeln seinen Grund darin, daß durch das Reibeln der Kartoffeln die einzelnen Zellen bloßgelegt werden und so in erhöhtem Maße atmen können.

In einer weiteren Arbeit untersucht Baudrexel<sup>25)</sup> ob bei der Einsäuerung der Kartoffeln genügend Dextrose zur Milchsäurebildung vorhanden ist, bzw. ob bei den für die Säuerung in Betracht kommenden Temperaturen genügend Dextrose gebildet wird. Verfasser weist nach, daß sich der Glucosegehalt des Kartoffelsaftes (und damit auch der Kartoffelreisels) durch die stärkeverzuckernden Enzyme der Kartoffel innerhalb gewisser Grenzen dauernd erhöht, und daß also der jeweilige Zuckergehalt der Kartoffel ohne große Bedeutung für die Kartoffelsäuerung ist. Je höher die Temperatur des Kartoffelsaftes war (31 bzw. 48°), desto größer war die Stärkeverzuckerung. Der frischgewonnene Kartoffelsaft wies die stärkste diastatische Kraft auf.

Bei der Zuckerrübenverarbeitung auf Spiritus, die laut Entscheidung des Bundesrats für das Betriebsjahr 1914/15 zugelassen wurde, waren anfangs verschiedene Schwierigkeiten zu bekämpfen; eine Reihe von Veröffentlichungen bringt diosbezügliche Vorschläge und Ratschläge, die die Verarbeitung der Zuckerrüben behandeln. (G. Foth<sup>26)</sup>, P. Kolocek<sup>27)</sup>, Lüdder<sup>28)</sup>, K. Windisch<sup>29)</sup>, C. Förster<sup>30)</sup>, Lange<sup>31)</sup> u. a.).

N. C. Ortved<sup>32)</sup> (referiert von Duntze) schlägt für Brennereien die Anwendung von Taka-koji als Ersatz für die erheblich teureren Malze (aus Gerste, Weizen, Mais usw.) vor. „Koji“ ist der Name von Reiskörnern, die überwachsen und durchdrungen sind von dem Myzel des Aspergillus oryzae; „Taka“-koji ist der auf der viel billigeren Weizenkleie gewachsene Pilz (gesetzl. gesch.) und besagt, daß der Pilz hoch an diastatischer Kraft sei. Der Verfasser folgert aus seinen Versuchen, daß die Verwendung des Pilzes in der Brennerei an Stelle von Malz, sowohl für Handels- wie für Trinkspiritus (bei mehrmaliger Destillation im Kolonnenapparat) sehr lohnend sei. Die Verzuckerung verlief bei Verwendung von 4% Koji auf lufttrockenes Maischmaterial bei 45–50° innerhalb 15–20 Minuten, die Gärung ergab eine etwas höhere Ausbeute an Spiritus, als bei Verwendung von Gerstenmalz erzielt wurde. Näheres über das „Takamineverfahren“ sowie über die „Aspergillusverzuckerung im Occident“ findet sich in § 83 „Handbuch der technischen Mykologie“ von Dr. F. Laffar, Bd. V (1905 bis 1914), S. 331 u. ff., Verlag von Gustav Fischer, Jena (von C. Wehmer bearbeitet).

Dem Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Berlin<sup>33)</sup>, ist ein Verfahren zur Kon-

<sup>24)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 109 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 467 [1914].

<sup>25)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 225, 238 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 467 [1914].

<sup>26)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 572, 589, 590 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 234 [1915].

<sup>27)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 572–573 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 262 [1915].

<sup>28)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 565, 571–572 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 234 [1915].

<sup>29)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 580–581 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 234 [1915].

<sup>30)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 569 [1914].

<sup>31)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 554 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 151 [1915].

<sup>32)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 20–21 [1914] (Übersetzung); Angew. Chem. **27**, II, 214 [1914].

<sup>33)</sup> D. R. P. 286 106. Angew. Chem. **28**, II, 498 [1915].

servierung der Kartoffeln patentiert worden, nach welchem den geriebenen einzusäuernden Kartoffeln bei wachstumsgünstiger Temperatur in wasserdichten Gruben, gegebenenfalls nach Zusatz von zuckerhaltigen Stoffen (z. B. Zuckerrüben oder Zuckerrübenmelasse), eine nach Art des Hefegutes der Brennerei gezüchtete Milchsäurereinkultur zugesetzt wird.

## II. Verarbeitung der Rohstoffe.

(Mälzen und Malz, Maische- und Würzergewinnung.)

W. Rommel<sup>34)</sup> führte Mälzungsversuche mit Gersten von verschiedenem Gehalt an Eiweiß aus und stellte fest, daß die Gersten mit größerem Eiweißgehalt einen höheren Mälzungsschluß und als eiweißärmere Gersten haben; die Extraktausbeute war dagegen höher bei letzteren Gerstensorten (es sei verwiesen auf das bereits oben über die Gersten des Jahres 1914 Gesagte).

F. Schönfeld<sup>35)</sup> berichtet über die Vermälzung von getrockneter und übersommerter Gerste; die bei getrockneten Gersten gewöhnlich festgestellte Erhöhung der Keimfähigkeit konnte er u. a. nicht feststellen, woraus zu schließen sei, daß die Trocknungswirkung in dieser Hinsicht nicht immer die gleiche ist und nicht stets eine Besserung der Keimungsfreudigkeit hervorbringen muß. Dagegen bewirke die Trocknung stets eine Verhütung der Abnahme der Keimfähigkeit, mit der sonst, namentlich bei Gersten mit hohem Feuchtigkeitsgehalt, gerechnet werden muß.

F. Emständer<sup>36)</sup> redet einem einfachen System der Luftwasserweiche das Wort und beschreibt dessen praktische Anwendung in der Brauerei. Nach den bei der schlecht geernteten Gerste des Jahres 1913 gemachten Erfahrungen über unregelmäßige Keimung behandelt Weinwurm<sup>37)</sup> die Gersten mit und ohne Kalkwasser; er konnte aber weder in den Laboratoriumsversuchen, noch in der Praxis einen Einfluß auf die Keimfähigkeit feststellen.

Nach dem Verfahren von O. Schulze<sup>38)</sup> wird zum Ansäubern von Grünmalz zwecks Beschleunigung der Zersetzungsvorgänge, besonders des Eiweißabbaues im Korn, und zur Erzielung einer leichteren Verarbeitung des Malzes zu Bier, ein mit Säurebakterien gesättigter Luftstrom durch das Grünmalz geleitet, um letzteres damit anzureichern.

H. Will und D. Mederer<sup>39)</sup> bestimmten die Keimfähigkeit bei Malzen vom Münchner Typus (0,75 bis 4,25%), vom Pilsener Typus (von 11—51,5%). Die Keimfähigkeit ist abhängig von der Temperatur und der Zeitdauer; auch wird sie von der Schimmelbildung im Keimbett mehr oder weniger beeinträchtigt; einfache Waschung mit Sublimatlösung zur Beseitigung der Schimmelpilzbildung war erfolglos.

T. Langer<sup>40)</sup> faßt in einem Vortrag: „Über die Ausbildung von Farbe und Aroma beim Darrn des Malzes“ seine eigenen und die Ergebnisse anderer Forscher zusammen. Zielbewußte Führung der Tennenarbeit sowie beim Darrprozeß sind hierbei die maßgebenden Faktoren. Langer empfiehlt auf Grund seiner Versuche, den Schwerpunkt der Kontrolle auf das Malz der Oberhorde zu legen, weil dort das Aroma vorbereitet werde; jeder Fehler mache sich dann im fertigen Darrmalz

<sup>34)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 309 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 592 [1914].

<sup>35)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 485 [1914].

<sup>36)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 330 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 646 [1914].

<sup>37)</sup> Allg. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabrik. **42**, 52—54 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 291 [1914].

<sup>38)</sup> O. Schulze, D. R. P. 274 916; Wochenschr. f. Brauerei **31**, 356 [1914].

<sup>39)</sup> Z. ges. Brauwesen **37**, 61—64 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 291 [1914].

<sup>40)</sup> Allg. Z. f. Bierbrauerei **42**, 33—36 [1914]; Z. ges. Brauwesen **37**, 90—93 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 291 [1914].

bemerkbar. Anknüpfend an die Maillard'sche Reaktion wies Lintner darauf hin, daß in den Farb- und Aromastoffen des gedarrten Malzes den Melanoiden ähnliche Produkte entstünden. Über diese Melanoiden berichtet im Anschluß an die Lintnerschen Arbeiten W. Ruck deschel<sup>41)</sup>, daß sie beim Erhitzen wässriger Lösungen von Dextrose und Aminosäuren erhalten werden, ein ähnlicher Prozeß wie beim Darren, wo diese Melanoidine ebenfalls aus Aminosäuren, Polypeptiden und Zucker entstünden.

J. Flaman<sup>42)</sup> behandelt die Frage der Eiweißstoffe des Malzes und ihren Einfluß auf die Abläuterung, das Auswaschen der Treber, die Klärung und die Haltbarkeit des Bieres. Die koagulierbaren Eiweißstoffe erscheinen beim Maischen als Oberteig, bei Würzereien als Bruch. Ihre Ausscheidung hängt von verschiedenen Faktoren, so von der Malzbeschaffenheit, von der Wasserszusammensetzung ab.

Die Stärkebestimmung im Malz auf polarimetrischem Wege wird nach A. Capuyus<sup>43)</sup> nach Zerstörung der Diastase mit Hilfe von  $1/10$ -n. Natronlauge ( $1\frac{1}{2}$  stündiges Stehenlassen) und nachheriger Trennung der neutralisierten Flüssigkeit von der Stärke durch Filtrieren bestimmt; diese Stärke wird sodann in der üblichen Weise verflüssigt, mit etwa 4%iger Phosphorwolframsäure versetzt, filtriert und polarisiert. Die Methode gibt, wenn es sich um Malze von 75—78% Extraktgehalt in der Trockensubstanz handelt, gut übereinstimmende und den Tatsachen mehr entsprechende Werte als die Methode von O. Sulzivan.

O. Schulze<sup>44)</sup> wurde ein Verfahren zum Übertragen von Luftsauerstoff, Bakterien, Aromastoffen u. dgl. auf Maische bzw. Würze geschützt; es ist dad. gekennzeichnet, daß ein Gemisch von heißen Dampf entwickelndem Wasser mit Luft innerhalb eines geschlossenen Gefäßes über die Oberfläche der kälteren Maische oder Würze geführt wird, derart, daß durch die Kondensation des Dampfes die Luft in feinster Verteilung auf die Flüssigkeit übertragen wird. Durch das Verfahren soll u. a. eine gleichmäßige Verteilung von Luft, Bakterien oder Aromastoffen in der Maische oder Würze erzielt werden und zugleich auch durch die verstärkte Sauerstoffzufuhr die Tätigkeit der Enzyme bezüglich des Eiweißabbaues (Peptonisierung, verstärkte Wirkung der Eiweißkraft) angeregt werden.

G. Bode und A. Wlokkat<sup>45)</sup> berichten über das Zustandekommen der neuen Vereinbarungen über die Ausführung der Malzanalyse (Bonner Vereinbarungen), die durch die Unterkommission für Malzanalyse der Fachgruppe für Gärungsschemie des Vereins Deutscher Chemiker festgestellt worden ist, und teilen deren Wortlaut und analytische Belege in den Erläuterungen<sup>46)</sup> mit.

Über die Bedeutung der Salze des Brauwassers und die Notwendigkeit ihrer exakten Bestimmung und Berechnung bringt W. Windisch<sup>47)</sup> in Fortsetzung seiner früheren umfangreichen Arbeiten praktische Beispiele, woraus er das dringende Bedürfnis ableitet, die Salze des Brauwassers in chemisch wirksame und chemisch unwirksame zu teilen. Zu ersteren gehören vor allem die Carbonate und die übrigen Erdsalze, deren zahlenmäßige Bestimmung im Brauwasser durch eingehende Arbeiten von K. Windisch und

<sup>41)</sup> Z. ges. Brauwesen **37**, 430—437 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 681 [1914].

<sup>42)</sup> Ann. de la Brass. et de la Distillerie 1913, 529; ref. in Wochenschr. f. Brauerei **31**, 52—53 [1914].

<sup>43)</sup> Bull. trim. l'Assoc. de l'école sup. de Grass. de l'Université de Louvain 1914.

<sup>44)</sup> D. R. P. 274 777; Angew. Chem. **27**, II, 424 [1914].

<sup>45)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 269—272 [1914]; Z. ges. Brauwesen **37**, 372—374, 384—386 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 547 [1914].

<sup>46)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 337, 346, 349 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 680 [1914].

<sup>47)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 57—60 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 292 [1914].

seinen Mitarbeitern C. ten Doornkat Koolman<sup>48)</sup> und H. Krumhaar<sup>49)</sup> durch Zusammenfassung der einfachen titrimetrischen Bestimmungsmethoden geklärt und durch eine „neue Methode zur Bestimmung der Salze im Wasser“ gefördert worden ist.

In betreff der titrimetrischen Wasseranalyse haben die Verfasser äußerst vereinfachende Methoden vorgeschlagen, die den Gebrauch der bisher meist üblichen, langwierigen Elementaranalyse ersetzen. Die empfohlenen Titriermethoden sind auch auf ihre Genauigkeit entsprechend geprüft worden.

Bezüglich der neuen Bestimmungs- und Berechnungsmethode genannter Verfasser tritt der Hauptunterschied von den alten Methoden namentlich in den Resultaten der kohlensauren und schwefelsauren Magnesia und des kohlensauren Kalks in Erscheinung. Denn während man z. B. früher das Auftreten der schwefelsauren Magnesia gewöhnlich gar nicht berücksichtigte, hat man auch meist die Menge kohlensaurer Magnesia zu hoch, die des kohlensauren Kalks gewöhnlich zu niedrig befunden. So ergibt sich bei einem Versuchswasser nach der üblichen Methode:  $MgCO_3$  21,1 g,  $CaCO_3$  17,5 g,  $CaSO_4$  28,7 g,  $MgSO_4$  0,0 g,  $Na_2SO_4$  5,1 g,  $NaCl$  2,6 g, nach der neuen Berechnungsart dagegen:  $MgCO_3$  7,4 g,  $CaCO_3$  32,6 g,  $CaSO_4$  8,15 g,  $MgSO_4$  18,15 g,  $Na_2SO_4$  5,1 g und  $NaCl$  2,6 g. Da die schädliche Wirkung der kohlensauren Magnesia gegenüber der Wirkung des kohlensauren Kalks bekannt ist, ergibt sich ohne weiteres, daß das Wasser in dieser Beziehung auf Grund der neuen Berechnung erheblich günstiger zu beurteilen ist, und zwar sowohl in bezug auf seine Wirkung beim Brauen als auch auf seine Verbesserungsfähigkeit beim Entcarbonisieren. Die Verfasser empfehlen neben der „Elementaranalyse“ noch die Bestimmung der „Kalkkonstanz“ des Wassers.

W. Windisch und Glaubitz<sup>50)</sup> berichten über den Einfluß der Verdünnung der Maische auf die bei der Untersuchung des Malzes nach dem Konzessionsverfahren berechnete Extraktausbeute.

K. Micksch<sup>51)</sup> studierte den Einfluß des Brauwassers auf Hefe, Würze und Bier; er untersuchte u. a. Carbonatwässer und carbonatfreie Wässer und stellte die Notwendigkeit einer bestimmten Wasserzusammensetzung des Maischwassers für besondere typische Biere fest.

Krumhaar<sup>52)</sup> nimmt Stellung gegen die von R. Hermann nach den Arbeiten von Koudelka im Clusschen Laboratorium veröffentlichten Ergebnisse, auf Grund deren Hermann u. a. die Wasseranalyse nach der Menge der Ionen (in Milligrammäquivalenten) anzugeben empfiehlt. Krumhaar sieht in dieser Einführung des Ionenbegriffs in das Problem der Wassersalze weder eine erschöpfende Erklärung, noch einen Gewinn und tritt den Hermannschen Hypothesen auch in betreff des Einflusses der Elektrolyte auf die Phosphate entgegen.

Über den Eiweißgehalt der neuen Würzen berichten F. Schönfeld und Kloss<sup>53)</sup> und sprechen die Vermutung aus, daß die im allgemeinen eiweißärmeren Würzen infolge der Eiweißarmut höher vergären, falls nicht die Sudhausarbeit entsprechend angepaßt würde. In einer weiteren Arbeit bespricht F. Schönfeld<sup>54)</sup> auch noch die Beeinflussung von Hefe und Gärung durch den veränderten Gehalt an Einzelbestandteilen, besonders

<sup>48)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 113—115 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 319 [1914].

<sup>49)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 65—67, 73—75, 85—87, 93—96 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 319 [1914].

<sup>50)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 1 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 213 [1914].

<sup>51)</sup> Brau- u. Malzind. **15**, 71—74; Angew. Chem. **27**, II, 320 [1914].

<sup>52)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 133—136 [1914].

<sup>53)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 96, 137 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 320, 388 [1914].

<sup>54)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 145, 197 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 389 [1914].

Eiweiß und Extrakt der Würze. Die Mineralbestandteile der Würzen haben F. Schönfeld und Sokolowsky<sup>55)</sup> untersucht und gefunden, daß dieselben gegenüber dem Vorjahr erheblich ärmer an anorganischen Salzen (Mineralstoffen) sind. Während in den Malzen der Gehalt an Erdalkaliphosphaten höher als im Vorjahr ist, sind die Würzen dagegen an Kieselsäure und sonstiger anorganischer Phosphorsäure ärmer.

Den Einfluß von manganhaltigem Brauwasser hat O. Fürnrohr<sup>56)</sup> bearbeitet und Vorschläge über die Befreiung desselben vom Mangan gemacht. Windisch<sup>57)</sup> empfiehlt für die Frage, ob Dampf oder Feuerkochung der Würze stattfinden solle, für erstere Art möglichst große Heizflächen und eine Form der Pfanne, die ein kräftiges Überstürzen der Würze gewährleistet, dann auch Betätigung von Rührwerken usw.; im übrigen spricht er sich dahin aus, daß die chemischen Unterschiede zwischen Feuer- und Dampfbirnen wohl nicht zu fassen seien. In der Hauptsache sei wohl die Geschmacksfrage ausschlaggebend. Dahingegen redet Schawarzlose<sup>58)</sup> aus Nützlichkeitsgründen der Dampfkochung das Wort, während Schöellhorn<sup>59)</sup> mehr zugunsten der feuergekochten Biere spricht.

Gribat<sup>60)</sup> veröffentlicht seine Erfahrungen über Würzekochen unter Druck; C. Wolff<sup>61)</sup> berichtet über die Eiweißausscheidungen (Bruchbildung) in Würzen, die er mit Dampfkochung in breiten Dampfpfannen erhielt.

Diet. Wiegmann<sup>62)</sup> empfiehlt für den Hopfekochprozeß zur Vermeidung des Verlustes an Bitterstoffen durch Kochen und Hopfentreber die Einführung intensiven Röhrens der Würze und die Zugabe der Hauptmenge des Hopfens nicht wie bisher zu Anfang des Abläuterns, sondern zum Schluß.

Genauere Untersuchungen über den Anteil an freien und gebundenen Säuren in Würzen und im Bier haben W. Windisch und C. ten Dornkat Koolman angestellt. Wir berichten im vierten Teil darüber (siehe unter Anmerkung <sup>122</sup>).

Nach E. und L. Sobel<sup>63)</sup> beträgt der Lecithin gehalt des Bieres im Maximum 2,93 g, im Minimum 0,15 g, also im Durchschnitt etwa 1,55 g im Liter.

Es wurden 26 helle und dunkle, an verschiedenen Orten der Schweiz gebraute Biere auf zwei verschiedene Methoden untersucht, und zwar durch Extraktion der vorher genau neutralisierten Biere mit Ätheralkohol (die Neutralisation erfolgte, um eine event. Lösung der in Äther löslichen anorganischen, sauren Phosphate z. B. prim. Calciumphosphat oder Phosphorsäure selbst, zu verhindern) und durch Fällen der Eiweißstoffe, die die in ihnen enthaltenen Lecithine leicht bestimmen ließen.

R. Seibrig<sup>64)</sup> berichtet über die Malz-Gerstenextraktendifferenz; er schreibt die Hauptschuld an den in verschiedenen Laboratorien beobachteten Differenzen der wechselnden Art der Untersuchung sowie auch den besonderen Betriebsverhältnissen zu. Für einen und denselben Betrieb seien die Unterschiede zwischen Malz und Gerstenextrakt ziemlich konstant, und zwar nur in seltenen Fällen wenig über 1%, gewöhnlich jedoch etwa 0,7%.

<sup>55)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 105, 173 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 320 [1914].

<sup>56)</sup> Z. ges. Brauwesen **37**, 369 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 548 [1914].

<sup>57)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 217 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 547 [1914].

<sup>58)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 292 [1914].

<sup>59)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 255 [1914].

<sup>60)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 386 [1914].

<sup>61)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 386 [1914].

<sup>62)</sup> Allg. Brauer- u. Hopf.-Ztg. **54**, 955—957; Angew. Chem. **27**, II, 389 [1914].

<sup>63)</sup> Allg. Brauer- u. Hopf.-Ztg. **54**, 1039; Angew. Chem. **27**, II, 389 [1914].

<sup>64)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **31**, 165 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 467 [1914].

## Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1914.

Von A. BAUDREXEL.

(Fortsetzung von S. 440.)

### III. Gärungsorganismen und Gärungsvorgang.

In Beiträgen zur Kenntnis der sogen. schwarzen Hefen spricht sich H. Will<sup>65</sup>), gestützt auf Untersuchungen von F. Noldin, gegen die Bezeichnungen: „Saccharomyces niger, Torula nigra und schwarze Hefe“ für die beschriebene Pilzart und deren Varietäten aus, da sie in keiner Weise gerechtfertigt seien; vor allem müßte mit den Organismen nach morphologischen Methoden eine höhere Fruktifikationsform erzielt werden.

Einen Vortrag von Lichtenstein-Rosenblaet<sup>66</sup>) referiert Baudrexel, wonach eine Differenzierung verschiedener Hefearten mit Hilfe der Agglutinationsmethode ermöglicht wird. Die Blutsera von Kaninchen, denen intravenös Reinkulturen von verschiedenen Hefearten injiziert wurden, lassen nicht nur die verschiedenen Saccharomycesarten (obergärig und untergärig) voneinander unterscheiden, sondern sie gestatten auch, Torulaceen von den Saccharomyceen einwandfrei zu differenzieren.

C. B. Cochran und J. H. Perkins<sup>67</sup>) untersuchten den Einfluß von hohen Temperaturen auf Hefe, und zwar von 35—85°; die Versuchsdauer schwankte zwischen 5 und 30 Minuten. Die Temperaturen über 65° wirkten im allgemeinen zerstörend auf die lebende Hefe. F. Schönfeld<sup>68</sup>) berichtet über „Entziehungs kurven bei Hefen“ und gibt verschiedene Wege an, die Hefen an Eiweiß und Mineralstoffen ärmer zu machen (Veränderung der Nährlösung, Lüften der Würze, wärmeres Herführen, große Anstellhefemengen usw.).

L. Buchta<sup>69</sup>) hat den Einfluß des Lichtes auf die Sprossung der Hefe studiert und u. a. festgestellt, daß sowohl verschiedene Lichtquellen (Tageslicht, elektrisches Licht), wie auch verschiedene Lichtintensitäten die Sprossung von *Saccharomyces cerevisiae* und *Saccharomyces Ludwigii* verschieden zu beeinflussen vermögen.

Die Sauerstoffwirkung auf die Hefezellvermehrung bearbeitete H. T. Brown<sup>70</sup>). Er fand, daß bei beschränkter Sauerstoffzufuhr die Zahl der in einem gegebenen Augenblick vorhandenen Hefezellen der Zeit direkt proportional ist. Die Höchstvermehrung der Hefezellen ist, innerhalb gewisser Grenzen der Sauerstoffzufuhr, der Anfangsmenge des Sauerstoffs proportional. Die Vermehrungsgeschwindigkeit ist dabei jedoch keine logarithmische, sondern eine lineare Funktion der Zeit. Verfasser hat hierbei auch den Einfluß zugesetzten Alkohols in das Bereich seiner Untersuchungen gezogen und gefunden, daß hierbei eine Zugabe von etwa 8% Alkohol die Zellenneubildung in negativem Sinne sehr stark beeinträchtigt oder vollkommen aufhebt. Bei geringeren Alkoholmengen wird der Einfluß entsprechend weniger bemerkbar. Aus seinen weiteren Versuchen über die Wärmeerscheinungen bei der Gärung ist zu schließen, daß, wenn wir die Wärmemenge genau ermitteln könnten, die beim Verschwinden von 1 g Zucker unter dem Einfluß der Hefe entwickelt wird, während sich die Hefezellen in aktiver Vermehrung befinden, diese Wärmemenge annähernd nicht dieselbe sein würde, wie die bei der Vergärung derselben Zuckermengen ohne gleichzeitige Hefevermehrung entwickelte. Der Unter-

<sup>65</sup>) Z. ges. Brauwesen **37**, 13 [1914]; Autoref. nach Zentralbl. f. Bakt. II. Abt. **39**, 1—26 [1914].

<sup>66</sup>) Wochenschr. f. Brauerei **31**, 293 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 592 [1914].

<sup>67</sup>) J. Ind. Eng. Chem. **6**, 480 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 28 [1915].

<sup>68</sup>) Wochenschr. f. Brauerei **31**, 257 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 549 [1914].

<sup>69</sup>) Zentralbl. Bakt. II. Abt. **41**, 340—351; Angew. Chem. **27**, II, 549 [1914].

<sup>70</sup>) Ann. of Botany **28**, Nr. 60 [1914]; Übers. in Wochenschr. f. Brauerei **31**, 272 [1914].

schied würde auf die Energie entfallen, die für die beobachtete Hefevermehrung nötig wäre.

Baudrexel<sup>71</sup>) bestimmt in Fortsetzung der Lindner'schen Arbeiten über die Tauglichkeit des Äthylalkohols als Nährstoff für verschiedene Pilze die genauen Mengen Alkohol, die die drei Organismen: *Saccharomyces farinosus*, *Oidium lactis* und *Kahmhefe B* Henneberg, innerhalb bestimmter Zeiten als Nahrung aufzunehmen imstande sind, und berechnet genau die Kohlenstoffmengen, die die Pilze aus dem Alkohol pro Tag als Nahrung zu entnehmen vermögen.

C. B. Cochran und J. H. Perkins<sup>72</sup>) stellten beim Studium des Einflusses geringer Äthylalkoholmengen auf die Gärung von Rohrzuckersirup (D. 1,2112—1,26) bei 20° fest, daß ein Gehalt von 1 oder weniger Volumprozent an Äthylalkohol die Gärung der Zuckerslösungen in bemerkenswerter Weise beschleunigt. Erst stärkere Alkoholkonzentrationen (über 1,25% Alkohol) verzögern die Gärung steigend mit dem Alkoholgehalt.

Über den Einfluß organischer Säuren auf die Hefe berichten W. Buromsky sowie H. Zickes. Buromsky<sup>73</sup>) stellt fest, daß die Hefe in Nährsolutions mit organischen Säuren keine Zymase, dagegen mehr oxydierende Enzyme bildet; sie kann sich allmählich an den sauren Nährboden gewöhnen, gewinnt dann aber erst allmählich, event. nach einer Reihe von Generationen, wieder, mit Zucker zusammengebracht, die Fähigkeit, Zucker zu vergären. Zickes<sup>74</sup>) bespricht den Einfluß folgender Säuren auf Hefen und Bakterien: Ameisen-, Essig-, Milch-, Butter-, Wein-, Bornstein-, Oxal-, Apfel- und Zitronensäure.

T. Bokorony<sup>75</sup>) hat den Einfluß der schon von anderer Seite erwähnten Mangansalze auf die Hefe dahin erklärt, daß er die Unschädlichkeit darauf zurückgeführt, daß die Hefe diese Salze nicht aufnimmt, während sie z. B. Eisen-, Nickel- und Kobaltsalze zu resorbieren vermag. In einer anderen Arbeit<sup>76</sup>) behandelt derselbe Verfasser die Fähigkeit der Hefe, Metallsalze, namentlich Schwermetallsalze zu binden.

F. Schönfeld und G. Schönfelder<sup>77</sup>) vertreten in einer Arbeit: „Die Mineralbestandteile der Hefe und ihre Bedeutung für den Lebenszustand derselben“, den Standpunkt, daß die Bruchhefe mehr mit Eiweiß und Mineralbestandteilen gesättigt sei als die Staubhefe, und daß besonders charakterisierte Hefen mit ausgeprägten Eigenschaften auch bei Überführung in einen neuen Betrieb ihre Eigenheiten möglichst beizubehalten streben. Der in verschiedenen Hefen (Brauerei-Reinhufen) gefundene niedrige Glykogengehalt wird von F. Schönfeld und E. Künzel<sup>78</sup>) darauf zurückgeführt, daß im letzten Jahre, bei Verwendung der eiweißreichen Malze, die Hefe im allgemeinen Neigung zur stärkeren Bruchbildung und damit zu geringerer Aufspeicherung von Glykogen gezeigt hat.

Unter den Umsetzungprodukten bei der Tätigkeit der Hefe wird von Fernbach und Schoen<sup>79</sup>) Brenztrubensäure festgestellt.

Voisinet<sup>80</sup>) konnte den im bitteren Wein aufgefundenen *Bacillus amarae* in fast allen Wäs-

<sup>71</sup>) Wochenschr. f. Brauerei **31**, 400 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 28 [1915].

<sup>72</sup>) J. Ind. Eng. Chem. **6**, 141 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 28 [1915].

<sup>73</sup>) Zentralbl. f. Bakt. II. Abt., **42**, 530—557 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 150 [1915].

<sup>74</sup>) Allg. Z. f. Bierbrauerei **43**, 1—4; Angew. Chem. **28**, II, 151 [1915].

<sup>75</sup>) Chem.-Ztg. **38**, 1290 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 151 [1915].

<sup>76</sup>) Allg. Brauer- u. Hopf.-Ztg. **54**, 170—175, 1155—1158; Angew. Chem. **27**, II, 470 [1914].

<sup>77</sup>) Wochenschr. f. Brauerei **31**, 245 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 549 [1914].

<sup>78</sup>) Wochenschr. f. Brauerei **31**, 9 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 215 [1915].

<sup>79</sup>) Ann. de Brasserie 1913, 554.

<sup>80</sup>) Compt. rend. **158**, 195 [1914].

sern feststellen. Er vergärt Zucker und verschiedene mehratomige Alkohole, namentlich Glycerin und Mannit; als Produkte entstehen Wasserstoff, Äthylalkohol, Acrolein,  $\text{CO}_2$ , Ameisen-, Essig-, Milch- und Bernsteinsäure.

Die cellulosevergärenden Bakterien sind nach Kronlik<sup>81)</sup> in aerobe und anaerobe, thermophile Bakterien zu unterscheiden; nach Pringsheim wurden neben Wasserstoff und Kohlensäure bei der anaeroben Gärung ausschließlich Essigsäure und Ameisensäure gebildet, was vielleicht zu einer neuen technischen Fabrikation dieser Säuren führen wird.

Der *Bacillus Delbrücki* wird nach P. Hennеберг<sup>82)</sup>, entgegen anderweitigen Angaben, durch Überschreitung seiner höchsten Säuerungstemperaturen von 50° mehr oder weniger geschädigt, so daß zwar bei dieser Temperatur die Maischen (Fabrik- und Laboratoriumsversuche) an der Oberfläche noch gesäubert werden, im Innern aber nur schwache Säurebildung auftritt; bei längerer hoher Säuerungstemperatur stirbt der *Bacillus* ab. Dasselbe Ergebnis zeigte sich auch bei einem angeblich thermophilen Milchsäurepilz. Natürlich e Rein z u c h t - M i l c h - s ä u r e b a k t e r i e n zeigen allerdings bisweilen auch noch bei höheren Temperaturen noch Säuerungsvermögen.

P. Nottin<sup>83)</sup> verfolgt die schon von Lindet und Ammann studierten Einwirkungen von Quecksilber auf die alkoholische Gärung und erklärt die gewonnenen Resultate dahin, daß der Einfluß des Quecksilbers im wesentlichen mechanischer Art ist. Wenn die Menge der Quecksilbersalze, deren Bildung man nicht verhindern könne, nicht zu groß sei, so wirke das Quecksilber als fester Körper, der die Übersättigung mit Kohlensäure verhindere; infolgedessen könne die Hefe aber besser atmē und somit auch besser wachsen; auf der anderen Seite schienen sowohl die Quecksilbersalze wie auch das Metall selbst weder auf die Gärfunktion, noch auf das Auswahlvermögen der Hefe einen Einfluß zu haben. Diese Erklärung durch die rein mechanische Wirkung des Quecksilbers fand eine Stütze in der Beobachtung, daß der Verfasser u. a. fand, daß die Hefenernte mit der Größe der Berührungsfläche der Gärflüssigkeit mit dem Quecksilber stieg. Die Tatsachen selbst waren im wesentlichen schon früher von Dumas, Schulz, Bernacki, Mann und Pokorny festgestellt worden.

Nach C. Richet<sup>84)</sup> gewöhnen sich Milchsäurebakterien in wenigen Tagen so sehr an giftige Salze (K-Arseniat, K-Phosphat, K-Sulfat, K-Selenat, K-Bromat u. a.), daß das Wachstum sich gegenüber normalen Lösungen sogar steigert. Eine Vererbung derart, daß die Bakterien an Giftstoffe gewöhnt werden können, konnte nicht festgestellt werden.

In dem Brotschimmel pilz *Rhizopus nigricans* haben R. A. Gortner und A. F. Blakeslee<sup>85)</sup> das Vorkommen eines Giftstoffes (4%) festgestellt, der bei intravenöser Einführung in Kaninchen deren Tod unter allen Symptomen der Anaphylaxis verursachte. Die letale Dosis für Kaninchen ist 1 Teil auf 225 000 Teile Körperf gewicht.

Über neuere Arbeiten, die sich mit den Enzymen von Mikroorganismen beschäftigt haben, sei zunächst eine Arbeit von C. S. Hudson und A. S. Payne<sup>86)</sup> referiert, durch welche festgestellt wurde, daß die Invertase aus Hefe Sucrose vollständig zu Invertzucker hydrolysiert; diese Reaktion ist aber nicht umkehrbar. Des weiteren veröffentlicht C. S. Hudson<sup>87)</sup> eine verbesserte Methode zur Herstellung starker Invertaselösungen aus ober- und untergäriger Hefe;

während die Invertase aus ersterer Hefe Raffinose in Melibiose und Lävulose spaltet, wird dieselbe Zuckerart durch die Unterhefe-Invertase in Dextrose, Lävulose und Galaktose zerlegt. Die Bereitung der Invertaselösungen geschieht in folgender Weise: 10 kg Hefe werden mit 10 l Leitungswasser und 500 ccm Toluol durchgearbeitet und dann bei gewöhnlicher Temperatur 5 Tage der Autolyse überlassen; nach Bleizuckerzusatz (bis kein Niederschlag mehr entsteht) wird das Filtrat mit  $\text{H}_2\text{S}$  vom Blei befreit. Die sauren Filtrate werden dann sofort (24 Stunden genügen meistens) durch einen Kolloidumsack dialysiert. Die dialysierten Lösungen werden entweder mit Toluol haltbar gemacht (nach  $\frac{1}{2}$  Jahr zeigen sie noch die Hälfte der enzymatischen Kraft) oder im Vakuum unter 30° zur Trockne verdampft.

Nach T. h. Bokorn<sup>88)</sup> geht die mit Hilfe der proteolytischen Enzyme vonstatten gehende Hefeverdauung nie über eine gewisse niedere Grenze hinaus. Es müssen wohl zwei verschiedene proteolytische Enzyme angenommen werden, die beide in saurer Lösung, aber bei verschiedenem Säuerungsgrad wirken. Das tierische Pepsin ist dem proteolytischen Enzym der Hefe weit überlegen.

Nach C. Neuberg und Czapski<sup>89)</sup> besitzt auch obergärtige Hefe Carboxylase; wie aus einer weiteren Arbeit von C. Neuberg und N. Iwanoff<sup>90)</sup> erheilt, unterliegt die scheinbar widerstandsfähigere Carboxylase, deren Widerstandskraft bekanntlich auch verschiedenen physikalischen Einflüssen gegenüber der Zymase größer ist, nicht in dem Maße wie Zymase der Wirkung gewisser Antiseptica, organischer und anorganischer Natur z. B. Natriumfluorid, Quecksilberchlorid, Formaldehyd, Phenol, Thymol. Gärkraftiger Hefemacerationssaft, mit solchen antiseptischen Stoffen versetzt, vergor noch Brenztraubensäure, während Rohrzucker und Dextrose nicht mehr zersetzt wurden.

Durch Tonnerdehydrat, das nach W. H. Weller und J. Marshall<sup>91)</sup> durch Fällen einer verdünnten Ammoniakalaunlösung mit Ammoniak als Gallerte erhalten wird, können fast alle Enzyme aus wässrigen Lösungen vollständig ausgefällt werden.

Die Invertasebildung des *Bacillus Delbrücki* kann nach H. Euler und H. Kramer<sup>92)</sup> durch Vorbehandlung des *Bacillus* mit zuckerhaltigen Nährlösungen stark gesteigert werden. Während die Enzymbildung in Dextroselösung unter normalem Wachstum vor sich geht, vermehren sich die Zellen in Lactoselösungen bei gleicher Enzymbildung nur sehr schwach.

S. S. Graves und P. A. Kober<sup>93)</sup> empfehlen als Ersatz für Toluol beim Arbeiten mit Enzymen Trikresol, und zwar bei gewöhnlicher Inkubationsdauer für Trypsin, Pepsin, Urease und Diastase 0,5%igen, für Erypsin und Invertase 0,2%igen Zusatz: Ricinusamelinase wird durch 0,2%ige Lösung in ihrer Wirkung auf Äthylbutyrat und Triacetin verlangsamt; Pankreatin erleidet dagegen scheinbar eine gewisse Beschleunigung der Zerlegung von Äthylbutyrat.

Buchner und Meisenheimer haben die Entstehung des Glycerins aus Traubenzucker im Hefensaft gefunden, was neuerdings durch M. Oppenheim<sup>94)</sup>, der die Glycerinbildung als eine von der Gärkraft der Hefe bzw. des Hefensaftes abhängige Nebenreaktion bei der alkoholischen Gärung erklärt, bestätigt wurde. Als besonders gutes Ausgangsmaterial vermögen Dioxyacetone und Glycerinaldehyd Glycerin zu bilden. Unter den flüchtigen Basen der bei der Hefenautolyse entstehenden Nebenprodukte des Zerfalls der Aminosäuren werden nach N. Iwanoff

<sup>81)</sup> Zentralbl. f. Bakt. u. Paras. **28**, 20.  
<sup>82)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 65 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 390 [1914].

<sup>83)</sup> Compt. rend. **157**, 1005; ref. in Wochenschr. f. Brauerei **31**, 55 [1914].

<sup>84)</sup> Compt. rend. **158**, 764.  
<sup>85)</sup> Vers. Am. Chem. Soc., Rochester, Sept. 1913; Angew. Chem. **27**, II, 215 [1914].

<sup>86)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 1571—1581 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 106 [1915].

<sup>87)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 1566; Angew. Chem. **28**, II, 106 [1915].

<sup>88)</sup> Allg. Brauer- u. Hopf.-Ztg. **54**, 2533—2534; Angew. Chem. **28**, II, 105 [1915].

<sup>89)</sup> Biochem. Zeitschr. **67**, 9 [1914].

<sup>90)</sup> Biochem. Zeitschr. **67**, 1 [1914].

<sup>91)</sup> J. Am. Chem. Soc. **35**, 822; Angew. Chem. **27**, II, 84 [1914].

<sup>92)</sup> Biochem. Zentralbl. **58**, 217.

<sup>93)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 751—758; Angew. Chem. **28**, II, 28 [1915].

<sup>94)</sup> Z. physiol. Chem. **89**, 63 [1913].

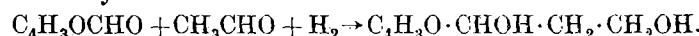
n off<sup>95</sup>) Amine, wahrscheinlich Amylamin und Trimethylamin, gebildet.

Nach neueren Untersuchungen S. Kostytschew<sup>96</sup>) entsteht durch lebende oder getötete Hefe aus Acetaldehyd außer nach der Cannizzaroischen Reaktion wahrscheinlich noch durch Wasserstoffanlagerung Äthylalkohol bzw. Äthylalkohol und Essigsäure. Aus weiteren Untersuchungen von Kostytschew und W. Brillat<sup>97</sup>): „Über die stickstoffhaltigen Stoffe im Macerationssaft der Hefe,“ können nach erfolgter Hydrolyse der Eiweißstoffe durch starke Autolyse des Presssaftes unter gewissen Bedingungen wieder synthetische Vorgänge eintreten, die sich namentlich auf den nach der Stutzerischen Methode mit Kupferhydroxyd fällbaren Stickstoff (Proteinstickstoff) beziehen.

Hans Euler<sup>98</sup>) berichtet über die Rolle des Glykogens bei der Gärung durch lebende Hefe. E. Salkowsky hat, durch die in dieser Arbeit angewandte Glykogenbestimmung nach Schönfeld und Krampp veranlaßt, diese Methode nachgeprüft und sie für durchaus unzulässig befunden, da, auch wenn man das Hefegummi beseitigt, das Glykogen durch Auflösung eines Teils der Zellmembran einen unberechenbaren Gewichtszuwachs einer sich wie Glykogenverhaltenden Substanz erfährt.

Bei einer Untersuchung: „Über die gleichzeitige Veränderung des Gehaltes an Glykogen, an Stickstoff und an Enzymen in der lebenden Hefe“ hat sich nach Sixten Kullberg<sup>99</sup>) ergeben, daß im allgemeinen die für verschiedene Hefen von Schönfeld bestätigte Regel auch für eine und dieselbe Reinkulturhefe besteht, nämlich: hoher Glykogengehalt bedingt niederen Stickstoffgehalt. Weiterhin zeigte sich, daß bei vorbehandelter untergäriger Hefe durch die Gärung nicht eine Verminderung, sondern eine starke Erhöhung des Glykogengehalts eintritt. Kullberg hat hierbei aber obige Einwände Salkowskys gegen das Schönfeld-Krampp'sche Glykogenbestimmungsverfahren nicht berücksichtigt.

Läßt man Hefe auf Furfurol einwirken, so bildet sich nach C. J. Lintner und C. J. v. Liebig (II. Mitteilung<sup>100</sup>) neben Furfurolalkohol Furyltrimethylenglykol,  $C_4H_3O \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ . Die Versuchsansteller nehmten hierzu an, daß zwischen dem Furfurol und dem intermediär bei der Gärung entstehenden Acetaldehyd eine Aldolkondensation stattfindet, und dieses letztere Aldol sodann zu dem Glykol reduziert wird:



O. Mohr<sup>101</sup>) unterwirft die mikrocalorimetrischen Versuche Rübners und seine sich daran knüpfenden Berechnungen einer eingehenden kritischen Besprechung und knüpft daran eigene makrocalorimetrische Untersuchungen über die Wärmeentwicklung bei der Hefegärung und bei enzymatischen Vorgängen. Nach dem Verfasser wird die Wärmeentwicklung bei der Rohrzuckergärung durch die einsetzende Gärwärme etwas, wenn auch nur wenig herabgesetzt, und zwar infolge eines endothermen Vorgangs: der Inversion des Rohrzuckers. Die Versuchslösungen waren folgende: Traubenzucker, Invertzucker, Rohrzucker und Würzen (helle Würze, Porterbier und Weißbierwürze). Bezuglich des Einflusses der Hefenmenge auf den Verlauf der Gärung hat Verfasser gefunden, daß die hierbei entwickelte Wärmemenge z. B. bei 10 oder 20 g Hefe dem Gewicht der verwandten Hefe nicht proportional ist. Als Gärwärme für (1 g) Maltose hat Mohr durch Messungen der Gärungskohlensäure 134 Grammcalorien gefunden.

<sup>95</sup>) Biochem. Zeitschr. **63**, 359 [1914].

<sup>96</sup>) Z. physiol. Chem. **89**, 367, 402 [1913].

<sup>97</sup>) Z. physiol. Chem. **91**, 372 [1913].

<sup>98</sup>) Z. physiol. Chem. **92**, 75 [1914].

<sup>99</sup>) Z. physiol. Chem. **88**, 109 [1912].

<sup>100</sup>) Z. physiol. Chem. **92**, 340–360 [1914].

<sup>101</sup>) Wochenschr. f. Brauerei **31**, 394–399, 412–417 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 27 [1915].

Über die Verwendung von Nachgärungshefen bei der Herstellung von Porter und ihre Erfolge in der Praxis wurde durch W. Rommel<sup>102</sup>) berichtet; er hat, nachdem schon Clausen festgestellt hat, daß der dem Porter eigentümliche Geruch und Geschmack durch gewisse, die weitgehende Vergärung der Biere hervorrufende Torulaceen (Brettanomyces) verursacht werde, diese Nachgärungshefen (sekundäre Hefen) des englischen Porter gezüchtet und als Porternachgärungshefen sowohl deutschen und österreich-ungarischen wie auch ausländischen Brauereien mit bestem Erfolg zur Verfügung gestellt. Die Berliner Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei bringt diese Porternachgärungshefen zum Verkauf.

Ein Verfahren zur Umzüchtung und Vermehrung von Bierhefe wurde der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin<sup>103</sup>) patentiert; es ist dadurch gekennzeichnet, daß Bierhefe unter Hinzufügung einer Aussaat von Kahlhefe unter Durchlüften zur Vermehrung gebracht wird.

Durch ein Patent der Radiotechnischen Studiengesellschaft m. b. H. Charlottenburg<sup>104</sup>) - Berlin wird die übliche Durchlüftung bei der Lufthefeabrikation dadurch ersetzt, daß statt des Einblasens von Luft durch die Würze radioaktive Substanzen zur Verwendung gelangen.

Nach seinem Patent der Becco-Gesellschaft für Hefeveredelung m. b. H.<sup>105</sup>) wird Preßhefe oder Bierhefe dadurch veredelt, daß man sie aus einer Maische aus Rohrzucker und verkleistem Roggen- und Kartoffelmehl zur Umgärung bringt.

Wahl-Henius, Institute of Fermentogie, Chicago<sup>106</sup>), haben sich ein Verfahren patentieren lassen zur Herstellung von haltbarem, sich nicht trübendem Bier, insbesondere von Flaschenbier; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Würze oder dem Bier während seiner Bereitung ein 1–2% Säure, insbesondere Milchsäure, enthaltender Peptaseauszug aus Malz oder dgl. zwecks Abbaus und Löslichmachung der Eiweißstoffe zugesetzt wird.

Nach A. R. Ling und A. B. Wooldridge<sup>107</sup>) soll der Brauprozess dadurch verbessert werden, daß man die in üblicher Weise hergestellte Würze mit dem gesamten nötigen Hopfen in einer geschlossenen Kupferpfanne mit Dampfbeheizung bei etwa 0,4–0,45 Atmosphären  $\frac{1}{4}$  Stunde lang kocht; hernach wird die Würze noch im Vakuum etwas konzentriert.

Um Hefe von einer allerdings nur geringen Infektion von Bakterien zu reinigen, schlagen J. Crolbois und C. Ukmarr<sup>108</sup>) vor, dieselbe mit Ozon zu behandeln; Hefe sei gegen Ozon widerstandsfähiger als Bakterien.

Eine Reihe von Abhandlungen befaßt sich mit der Klärung und Reinigung von Abwässern aus Gärungsbetrieben, die gewöhnlich Kolloide gelöst enthalten; es sei verwiesen u. a. auf die verschiedenen Veröffentlichungen von Rohland<sup>109</sup>), von Guth<sup>110</sup>) u. a.

Paul Dreverhoff<sup>111</sup>), Grinma i. Sa., hat sich ein Verfahren, das in erster Linie für die Malzbereitung bestimmt ist, patentieren lassen: Weichverfahren für Getreide, Sämereien und Pilze unter Zufuhr von Nährsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Weichwasser nacheinander Alkalien und Säu-

<sup>102</sup>) Wochenschr. f. Brauerei **31**, 88 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 294 [1914].

<sup>103</sup>) R. D. P. 269 426.

<sup>104</sup>) D. R. P. 275 432.

<sup>105</sup>) D. R. P. 277 639.

<sup>106</sup>) D. R. P. 275 213; Angew. Chem. **27**, II, 469 [1914].

<sup>107</sup>) J. of Inst. of Brewing **81** [1914].

<sup>108</sup>) Ann. de l. Brass. **17**, 13 [1914].

<sup>109</sup>) Z. ges. Brauweisen **37**, 413 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 641 [1914]; Papierfabrikant **12**, 361 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 517 [1914]; Kolloid-Ztg. **14**, 195 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 512 [1914]; Seifensiederzg. **41**, 310 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 512 [1914]; Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 58 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 387 [1914].

<sup>110</sup>) Angew. Chem. **27**, II, 253, 612 [1914].

<sup>111</sup>) D. R. P. 271 938; Angew. Chem. **27**, II, 139 [1914].

ren zur Bildung von Nährsalzen innerhalb des Getreides usw. zugeführt werden. Dr. Reinhold Kusserow<sup>112)</sup>, Sachsenhausen, untermischt nach seinem Mälzerieverfahren das keimende Getreide mit auflockernden, indifferenten Stoffen z. B. Torffaser, Sägespänen, Hafer schalen u. dgl., um ein leichteres Entweichen der Keimungsgase zu befördern.

Die Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin<sup>113)</sup> hat verschiedene Patente für Ausführungsformen des durch das Patent 245 607 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Yoghurtbier erhalten. Ein Verfahren zur Veredelung des Bieres an Geschmack und Vollmundigkeit ist Johannes Holldammp<sup>114)</sup> in Bremen patentiert; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hefekultur in den Lagerfässern ausgeführt und vollendet wird, wobei die Hefe in einer Vorkultur in vollprozentiger Stammwürze bis zur Reife gebracht und dann dem Bier im Lagerfaß zugesetzt wird. Hierbei kann die Vorkultur auch zunächst in ungehopfter Würze durchgeführt werden.

Nach dem Brauverfahren mit enthülltem Malz von G. Fr. Hermann<sup>115)</sup>, Elberfeld, wird enthülltes Grobschrot auf einer einfachen Unterlage von Gewebestoff (Nesselstuch, Gaze oder dgl.) als Auslöse- und Filtermaterial zugleich verwendet, wobei die durch die Unterlage hindurch filtrierte Würze nur Zellengewebe der reinen Schrotkerne hindurchläßt, ohne daß dabei Hülsen oder Hülsenextrakt in die Würze gelangen. Die Würze soll dadurch weder Trübung, noch auch den Hülsenbeigeschmack aufweisen.

#### IV. Gärungserzeugnisse.

F. Emständer<sup>116)</sup> empfiehlt zur Säurebestimmung im Bier und bei dessen Bereitung die elektrometrische Methode der Messung der Wassersstoffionenkonzentration; nach dieser Methode wird der Fehler, der beim Farbenumschlag durch den Indicator bedingt ist, ausgeschaltet, weil hier die Neutralität auf einer physikalischen Grundlage, nämlich auf der Dissoziationskonstante des Wassers beruht.

Auch H. Leberle und H. Lüers<sup>117)</sup> führten mit dieser elektrometrischen Methode erfolgreich Säurebestimmungen durch. In „Versuchen über die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen bei der Untersuchung von Bier“ faßt H. Lüers<sup>118)</sup> die bisherigen Ergebnisse dieser Methode zusammen und empfiehlt die elektrische Methode besonders für praktische Betriebe, um feine Unterschiede, bedingt durch Veränderungen im Brauwasser, Beschaffenheit des Malzes, Vergärung usw. systematisch zu ergründen. Von Interesse ist die Feststellung, daß sich nährstofffreie und nährstoffhaltige Zuckerlösungen bei der Säurebildung durch die Hefe nicht unterscheiden.

Die mutmaßlichen und tatsächlichen Reaktionen, die die dem Bier zugesetzten löslichen Eisenverbindungen durchmachen, sind verschiedener Art. F. Schönfeld<sup>119)</sup> nimmt an, daß außer den direkt zugegebenen Eisensalzen noch solche vorhanden sind, die erst sekundärer Art, ja auch tertiärer Art sind. Auch die Gerbsäure der Biere bleibt nicht ohne Einfluß; es scheiden sich grüne oder blaue feine Flocken von gerbsaurem Eisen ab, die einen

unangenehmen Geschmack haben. Schließlich aber konnte Schönfeld einen direkten Phosphorsäureverlust des Bieres, wahrscheinlich durch Eisen-Phosphorsäureverbindungen hervorgerufen, feststellen. Bezüglich des geeignetsten Eisensalzes, das sich auch noch nach etwa 6 Wochen zum größten Teil im Bier gelöst vorfand, erwies sich das Ferrum oxydatum saccharatum dem Ferrum albumosum bzw. peptonatum überlegen. Die Versuche sind mit schwach vergorenen und schwach gehopften Bieren durchgeführt worden. Man bedient sich am zweckmäßigsten des alkalisch reagierenden Eisenzuckers zu dunklen Süßbieren. Das preußische Finanzministerium hat in der norddeutschen Brausteuergemeinschaft diesen Zusatz gestattet.

Der Kolloidgehalt in Bieren ist nach Robert Marc<sup>120)</sup> im Mittel mit etwa 7,2% der Refraktion des ausgeschütteten Bieres gefunden worden. Die hellen Biere sind im allgemeinen kolloidärmer als die dunklen; Marc kommt zu dem Schluß, daß der Kolloidgehalt keinen Einfluß auf den Geschmack der Biere hat, was auch R. Emständer<sup>121)</sup> bestätigt. Außerdem hat Verfasser auch die Beobachtung gemacht, daß der Refraktionswert eines Bieres, das (durch dreitägiges Stehen an der Luft) schal wird, bedeutend abnimmt. Marc's Feststellungen beweisen aufs neue, daß die in jedem normal bereiteten Bier enthaltenen kolloiden Eiweißkörper einer allmählich fortschreitenden Koagulation unterliegen, so daß also auch ein normal bereitetes, ausgereiftes Bier stets noch — bezüglich der kolloidalen Eiweißkörper — gewissen langsamen Veränderungen unterworfen ist.

Die schon früher von W. Windisch<sup>122)</sup> gemachte Beobachtung, daß sich die Hefe im gegebenen Milieu eine ihr günstigste Säurequantität zu verschaffen weiß, wird durch W. Windisch und C. ten Doornkamp Koolman<sup>123)</sup> bestätigt. Die Verfasser konnten ihre Säurebestimmungen nicht ohne weiteres nach den in der Weinanalyse üblichen Methoden durchführen, da es sich ja beim Bier bzw. der Würze um zum Teil erheblich kleinere Säuremengen handelt als beim Wein. Sie extrahierten die Untersuchungsflüssigkeiten (Würzen und Bier) mittels des umgeänderten Perforators nach Partheil-Rose und konnten hiermit freie wie gebundene Säuren bestimmen, was für die Aufklärung der Säurebildungsverhältnisse während der Gärung von großer Wichtigkeit ist; wenn auch die Würze nur sehr geringe, nicht genau feststellende Mengen an freier Säure enthält, während sie an gebundener organischer Säure beträchtlichere Quantitäten aufweist, so konnte doch durch den Vergleich der Gesamtsäuremengen in Würze und im halbfertigen und fertigen Bier festgestellt werden, daß während der Würzgärung ebenso wie während der Weingärung eine Neubildung an organischen Säuren stattfindet. Der Säuregehalt des Bieres hängt ab: 1. von dem verwendeten Malz, 2. vom Salzgehalt des Brauwassers, 3. vom Maischverfahren, 4. von der Heferasse, 5. von der Behandlungsweise des halbfertigen Produktes während der Lagerung. Von den flüchtigen Säuren findet sich der Hauptanteil unter den freien, von den fixen Säuren der Hauptanteil unter den gebundenen Säuren.

(Schluß folgt.)

#### Berichtigung

zum Aufsatz von Borrmann, Neue Arbeitsmethoden zum Waschen und Destillieren von Flüssigkeiten (S. 377):

S. 379, rechts, Zeile 20: ... bei r ... fällt fort.

S. 379, rechts, Zeile 26: statt: Siedepunkt des Benzols ... lies: Siedepunkt des Anilins ...

S. 384, links oben: Fig. 12 ist um 180° zu drehen.

<sup>112)</sup> D. R. P. 280 131; Angew. Chem. 27, II, 547 [1914].

<sup>113)</sup> D. R. P. 271 833; Angew. Chem. 27, II, 72 [1914]; D. R. P. 271 834; Angew. Chem. 27, II, 72 [1914]; D. R. P. 271 835; Angew. Chem. 27, II, 72 [1914]; D. R. P. 276 486.

<sup>114)</sup> D. R. P. 278 941.

<sup>115)</sup> D. R. P. 278 482; Angew. Chem. 27, II, 646 [1914].

<sup>116)</sup> Z. ges. Brauwesen 37, 2, 16, 27, 164 [1914]; Kolloid-Z. 13, 156—169 [1913] u. Kolloid-Z. 14, 44 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 141, 293 [1914].

<sup>117)</sup> Z. ges. Brauwesen 31, 177 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 389 [1914].

<sup>118)</sup> Z. ges. Brauwesen 31, 79, 210, 227 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 290, 390 [1914].

<sup>119)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 31, 321 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 647 [1914].

<sup>120)</sup> Kolloid-Z. 14, 181 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 470 [1914].

<sup>121)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 31, 225, 235, 252, 275, 295, 303, 311 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 592 [1914].

säure. Zum Versilbern von Aluminium schlägt P. F. L. Bévenot<sup>36)</sup> vor, einen dünnen galvanischen Niederschlag einer Nickel-Silberlegierung herzustellen, auf den dann erst ein dicker Silberüberzug erfolgen soll. Das Verfahren von Canac und Tassily zum Abbeizen von Aluminium ist bereits in einem früheren Bericht erwähnt. Wie aus den Angaben der deutschen Patentschrift<sup>37)</sup> ersichtlich, soll der zu vernickelnde Gegenstand erst in lauwarmem Wasser gespült und dann in ein 2%iges Cyankaliumbad gebracht werden. Hat er hierin eine mattsilberweiße Farbe erreicht, so kommt er in ein Bad, das aus 500 ccm destilliertem Wasser und 500 g Salzsäure, in der 1 g Eisen gelöst wurde, besteht. Nach Auftreten eines silberweißen Metallglanzes auf dem Aluminium wird dieses wieder gespült und ins Nickelbad übergeführt. Letzteres enthält pro Liter Bad 50 g Nickelchlorid und 20 g Borsäure. Die Spannung soll 2,5 Volt, die Stromdichte 1 Ampere betragen. N. J. Canac und E. Tassily<sup>38)</sup> heben hervor, daß der mattgraue Nickelüberzug auf derartig vorbehandeltem Aluminium sehr gut haftet; was durch die netzartige Anäzung der Oberfläche durch das Eisenchlorid erklärt wird. Zur Ausnutzung des Verfahrens hat sich bereits eine Gesellschaft<sup>39)</sup> gegründet. Bei Nachprüfung der Vorschrift fanden Wogrinz und Halla<sup>40)</sup>, daß die starksaure Eisenlösung das Aluminium intensiv angreift. Die Eisenzwischenschicht haftet zwar sehr gut, aber die Vernickelung wird rauh und uneben. Zur Erzeugung glatter Nickelüberzüge mußte stark vernickelt und mit Zugscheiben nachbehandelt werden. Die Versuche zur Be seitigung dieser Nachteile führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Sie empfehlen an Stelle des Canac-Tassilyverfahren folgende Methode. Die entsprechend vorbehandelten Aluminiumwaren werden zunächst 1–2 Minuten lang in ein 30–40° warmes Bad aus 40 g Kaliumzinkcyanid, 10 g Cyankalium, 150 g Soda und 50 g Ätnatron pro Liter Wasser verbracht, in welchem sie bei Verwendung von Eisenanoden einen gleichmäßigen grauen Zinküberzug erhalten. Dadurch sind dieselben für die Weiterbehandlung in einem beliebigen Bad geeignet. Wünscht man ganz solide Galvanisierungen, bei denen auch bei längerer feuchter Lagerung ein Durchschlagen von Ausblühungen aus dem Aluminium nicht zu befürchten ist, so muß die Zinkschicht erst im cyankalischen Bad verkupfert und dieser Überzug im saueren Kupferbad verstärkt werden, wobei man für feinkörnige Niederschläge dem Plastikbad zweckmäßig etwas Glycerin zusetzt.

#### Bäder und Niederschläge.

Zur Bestimmung der freien Blausäure sowie des ungebundenen Cyankaliums in galvanischen Bädern empfiehlt G. E. F. Lundell<sup>41)</sup> eine schnelle und genaue Methode, die auf der Titration der ammoniakalisch gemachten Lösung mit Nickelammoniumsulfat bei Gegenwart von Dimethylglyoxim beruht. Die scharlachrote Nickelglyoximverbindung fällt erst aus, wenn das Cyan als Nickeldoppelsalz gebunden ist. Die genaue Arbeitsweise geht aus einer gemeinsam mit J. A. Bridgeman<sup>42)</sup> gemachten Veröffentlichung hervor. Danach soll die Nickellösung 15,3 g Nickelammoniumsulfat sowie 2 ccm konz. Schwefelsäure pro Liter enthalten. 50 ccm dieser Lösung entsprechen 1 g Cyankalium. Von dem Dimethylglyoxim löst man 8,9 g in 1 l 95%igen Alkohols und verwendet für jede Titration hiervon 0,5 ccm. Die Reaktion wird außer von Kaliumzinkcyanid von keinem der in galvanischen Bädern üblichen Doppelcyaniden gestört.

Von P. Marion ist früher bereits der Vorschlag gemacht worden, den Bädern Magnesiumborocitrat zuzusetzen, worüber nähere Angaben aus der inzwischen bekannt gewordenen deutschen Patentschrift<sup>43)</sup> zu ersehen sind. Neuerdings empfiehlt derselbe Autor<sup>44)</sup>, die abzuscheidenden Me-

talle in Form ihrer Salicylate zu verwenden. Der Elektrolyt soll daneben etwa die gleiche Menge salicylsaures Ammonium oder Alkali enthalten und mit genügend Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt werden. Vor der Zugabe des Ammoniaks fügt man dem Bad etwas Sulfosalicylsäure zu. Für die Abscheidung verschiedener Metalle und Legierungen wird die Zusammensetzung der Bäder angegeben.

Einen alkalialzfreien Elektrolyten benutzt G. Sacerdot<sup>45)</sup>. Außer dem Salz, dessen Metall abgeschieden werden soll, enthält das Bad noch Eisen- und Mangansulfat, sowie Aluminiumacetat.

**Blei.** Auf der Suche nach Zusatzstoffen, welche die Abscheidung eines feinkristallinischen, weichen Niederschlags aus Bleibädern begünstigen sollen, hat F. C. Mathers<sup>46)</sup> weitere Körperklassen zu seinen Versuchen herangezogen und ist dabei über Stoffe wie Tannin, Casein, verschiedene ätherische Öle und Fette allmählich bei Produkten angelangt, von denen bisher wohl noch kein Galvaniseur Gebrauch gemacht hat. Die Resultate waren auch bei den mit Fleischextrakt, Auskochungen von Vogelfedern und exotischen Pflanzen wenig zufriedenstellend. Als gut arbeitend wird ein Bad beschrieben, das pro Liter Wasser 100 g Bleiacetat, 40 g Ammoniumperchlorat und 25–50 ccm Eisessig enthält. In letzterem wird der Extrakt von 12,5 g Aloe gelöst. Man elektrolysiert, ohne zu filtrieren, mit einer Stromdichte von 0,4 Ampere und setzt während der Abscheidung noch etwas Essigsäure mit der Aloeabkochung zu. An Stelle des essigsäuren Elektrolyten können nach F. C. Mathers und B. W. Cockrum<sup>47)</sup> auch milch- und ameisensaure Bäder verwendet werden. Das Ammoniumperchlorat läßt sich außerdem durch sulfonaphthalinsaures Natrium ersetzen. Der Niederschlag aus solchen Bädern wird durch die großen Mengen von Additionsstoffen leicht brüchig. Von der Abscheidung des Bleis aus salpetersauren Lösungen, die Gallussäure als einen sowohl anodisch wie kathodisch wirkenden Depolarisator enthalten, hat R. Gartstein meister<sup>48)</sup> bei einer elektroanalytischen Bestimmungsmethode Gebrauch gemacht.

**Cadmium.** Eine Übersicht über die bisher für galvanische Cadmiumniederschläge angegebenen Verfahren geben F. C. Mathers und H. M. Marbl<sup>49)</sup>; sie berichten über ihre eigenen auf die Gewinnung möglichst glatter Überzüge abzielenden Versuche. Geprüft wurden fluorwasserstoffsäure, kiesel- und borfluorwasserstoffsäure, sowie überchlorsaure Bäder mit jeweils 4% Cadmiumgehalt. Von den Zusatzstoffen erwiesen sich Pepton, Leim, Nelkenöl am besten geeignet, also die gleichen Körper, deren günstiger Einfluß bereits bei den Bleibädern beobachtet wurde. (Schluß folgt.)

#### Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1914.

Von A. BAUDREXEL.

(Schluß von S. 448.)

F. Schönfeld und R. Kloss<sup>50)</sup> untersuchten zahlenmäßig die Stickstoffentnahme aus Würzen von obergärigen Bieren durch die Hefen und bestätigten zunächst, daß die Hefen, genau so wie bei den Kohlenhydraten, den Stickstoff der Würzen nicht restlos assimilieren, sondern denselben je nach Art der Hefen bzw. der Würzen entnehmen. So fanden sie, daß von dem überhaupt assimilierbaren Anteil an Stickstoff bei Berliner Weißbier . . . . . =  $\frac{2}{3}$  = 66% bei Doppelbier . . . . . =  $\frac{1}{2}$  = 50% bei Caramelbier . . . . . =  $\frac{1}{3}$  = 33% bei untergärigem, hellem Bier . . . . . =  $\frac{1}{3}$  = 33% bei untergärigem, dunklem Bier weniger als =  $\frac{1}{3}$  = 30% assimiliert werden.

<sup>45)</sup> Amer. Pat. 1 109 181.

<sup>46)</sup> Metallurg. Chem. Eng. 12, 714 [1914]; Trans. Am. Electrochem. Soc. 24, 315–329.

<sup>47)</sup> Metallurg. Chem. Eng. 12, 714 [1914].

<sup>48)</sup> Chem.-Ztg. 37, 1281 [1913].

<sup>49)</sup> Metallurg. Chem. Eng. 12, 714 [1914].

<sup>50)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 31, 345–346 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 646 [1914].

<sup>36)</sup> Franz. Pat. 466 193.

<sup>37)</sup> D. R. P. 276 257, Kl. 48a.

<sup>38)</sup> Compt. rend. 158, 119 [1914]; Bll. Soc. chim. 15, 595 [1914].

<sup>39)</sup> Chem.-Ztg. 38, 232 [1914].

<sup>40)</sup> Metall 1914, 375.

<sup>41)</sup> Metallurg. Chem. Eng. 12, 340 [1914].

<sup>42)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 6, 554 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 158 [1915].

<sup>43)</sup> D. R. P. 276 258, Kl. 48a.

<sup>44)</sup> Engl. Pat. 28 953 von 1912.

Über den Leicthingehalt des Bieres wurde schon oben eine Arbeit von E. und L. Sobel kurz besprochen (siehe Anmerk. <sup>63)</sup>).

Nach Adalb. Podlogar <sup>123)</sup> bietet ein durch ein Koordinatensystem dargestelltes Diagramm eine wesentliche Vereinfachung der Bestimmung von Alkohol und Extrakt im Bier mittels des Zeisschen Eintauchrefraktometers. Die Fehlergrenze des Diagramms, das die entsprechenden Werte nach der Refraktometerbestimmung direkt abzulesen gestattet, ist gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung für Alkohol 0,005—0,015 und für Extrakt 0,002—0,008 gegenüber Danzerts Tabellen (umgerechnet auf N-Temp. 17,5° für Alkohol 0,01—0,02 für Extrakt 0,005—0,015).

Über die Grundlagen der Alkoholdestillation berichtet E. Chenard <sup>124)</sup>; weiterhin veröffentlicht derselbe Verfasser eine Theorie der fraktionsierten Destillation der Gemische von Alkohol und Wasser <sup>125)</sup>.

E. Lüdder <sup>126)</sup> hat eine Anzahl exakt durchgeföhrter Brennereiausbeutebestimmungen in geschlossenen Gärbottichen mit Kohlensäurewäsche durchgeführt und für je 100 kg eingemischte Stärke 63,4 bis 66,6 l (im Mittel 66,5 l) reinen Alkohols erhalten; es entspricht dies einer Ausbeute rund 93% der Theorie.

Theo R. Haasmann, Den Haag <sup>127)</sup> berichtet über koloniale alkoholische Gärungsergebnisse; E. Duntze <sup>128)</sup> hat im Anschluß an Versuche, die in bezug auf die Herstellung von Whisky nach amerikanischem Verfahren günstige Resultate zeitigten, Einlagerungen von Branntwein im Großen vorgenommen. Er wählte hierzu etwa 200 l fassende Fässer aus amerikanischem und slavonischem Eichenholz, die innen angekohlt sind. Zur Befüllung derselben dienten verschiedene Sorten Kartoffelsprit, sog. „Alkohol“, und fuselreicher Kartoffelrohspiritus (ca. 50 volumenzentig).

Der Inhalt der Fässer soll regelmäßig nach bestimmter Zeit auf seine Veränderung in geschmacklicher wie chemischer Beziehung (Alkohol-, Extrakt-, Ester-, Aldehyd-, Furfurol-, Säure-, Fuselölgehalt) untersucht werden.

E. Duntze <sup>129)</sup> berichtet über Trinkbranntwein in unseren afrikanischen Kolonien und teilt die Untersuchungsergebnisse von mehreren, zum Teil aus dem Ausland eingeführten Branntweinen (namentlich Whiskysorten) mit.

E. P. Häussler <sup>130)</sup> veröffentlicht Beiträge zur Kenntnis des „Reifens“ von Kognak und untersuchte die Veränderungen, die Weindestillate erleiden, wenn sie in Glasstöpselflaschen mit Eichenholzstücken längere Zeit zusammengebracht werden. Außer der Veränderung des Gehaltes an Alkohol, höheren Alkoholen, Estern, gesamter und flüchtiger Säuren, Extrakt, Asche und reduzierenden Stoffen konnte er im Weindestillat auch Vanillin — aus dem Eichenholz stammend — nachweisen. Ester, flüchtige und Gesamtsäure, reduzierende Stoffe und Extrakt zeigten eine Zunahme; während der Gehalt an höheren Alkoholen gleichblieb, wies der Äthylalkoholgehalt eine

<sup>123)</sup> Allg. Z. f. Bierbrauerei **42**, 408, 410 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 27 [1915].

<sup>124)</sup> Bill. Soc. chim. [4] **15**, 592 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 106 [1915].

<sup>125)</sup> Bill. Soc. chim. [4] **15**, 644 [1914]; Angew. Chem. **28**, II, 106 [1915].

<sup>126)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 275 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 647 [1914].

<sup>127)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 361, 374 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 595 [1914].

<sup>128)</sup> Jahrb. Ver. Spiritusfabr. 1914, 153.

<sup>129)</sup> Korrespondenz der Abt. f. Trinkbranntwein u. Likörfabrikation Jhrg. V, Nr. 2 [1914].

<sup>130)</sup> Z. öff. Chem. **20**, 184 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 535 [1914].

gewisse Abnahme auf, die Vf. im wesentlichen auf Oxydation durch Luftsauerstoff und Absorption durch das Eichenholz zurückführt.

Carl Gilg <sup>131)</sup>, Berlin-Lichterfelde, ist ein Verfahren zur Herstellung alkoholärmer, kohlensäurerreicher Getränke patentiert worden, nach welchem die zu vergärenden, zuckerhaltigen Flüssigkeiten mit Nektarien führenden Blüten und zugleich mit feingemahlenem Leinkuchenmehl versetzt werden. Die in den Nektarien von Blüten vorkommenden Hefen werden durch die im Leinkuchenmehl vorkommenden Organismen in für die Gärung zweckdienlicher Weise unterstützt, und zugleich gelangen durch die Leinkuchen noch andere geschmackgebende und schaumbildende Stoffe in die Getränke.

Wie Versuche von G. Wüstenfeld und Ch. Foehr <sup>132)</sup> ergeben haben, können durch Ausnutzung der Winterkälte (Ausfrieren im Freien) um so höher konzentrierte Alkoholssige gewonnen werden, je tiefere Temperaturen angewandt werden. Bei 10° werden Älchen durch Ausfrieren getötet.

R. Heinzelmann <sup>133)</sup> bringt eine literarische Zusammenstellung der Erfindungen auf dem Gebiete der Essigfabrikation.

A. Mohr <sup>134)</sup> beschreibt ein neues Verfahren zur Kondensation bei der Schnellessigfabrikation, bei welchem durch vollständige Ausnutzung der Alkohol- und Essigdämpfe eine Mehrausbeute von etwa 12% Essig gewährleistet wird.

Die A. Marktscheffelsche Kondensationsanlage in Osnabrück wird von G. Wüstenfeld <sup>135)</sup> untersucht und nach dem Prüfungsergebnis als mustergültig und rentabel bezeichnet.

Über die Herstellung des Malzessigs durch ein verbessertes Orleansverfahren berichtet J. T. Stedel <sup>136)</sup> (übersetzt von H. Rossmann).

Als Ersatz für den Sauerteig <sup>137)</sup> zum Brotbacken wird die Untermischung von 0,1% Essig unter den mit gekochten, gepellten Frischkartoffeln verknneteten Brotteig empfohlen.

H. Wüstenfeld <sup>138)</sup> beschreibt Methoden zur Wiederbelebung außer Betrieb gesetzter Essigbäder. Zur Entfaltung des verborgenen Lebens der Essigpilze empfiehlt er namentlich: frische, leichtassimilierbare Nährstoffe, Alkohol in Form von Maische, Wärme und Luft sowie geeigneten chemischen und physikalischen Zustand des ruhenden Bildners.

Eine wesentliche Beschleunigung der Essigsäurebildung soll nach G. Bertrand und R. Sazera <sup>139)</sup> durch Gegenwart von Mangansalzen erreicht werden.

Über ein einfaches photographisches Verfahren im Dienste der biologischen Analyse berichtet P. Lindner <sup>140)</sup>. Es lassen sich hierdurch sehr schnell und einfach mit Hilfe eines parallelen Lichtbündels (von einer Bogenlampe) direkte Schatten und Halbschattenbilder von Plattenkulturen, Kleingärversuchen usw. sowie auch von lebenden Organismen, die in schmalen Glasküvetten vor das (Gaslicht-) Papier gebracht werden, herstellen. [A. 113.]

<sup>131)</sup> D. R. P. 273 034.

<sup>132)</sup> Essig-Ind. **18**, 51 [1914].

<sup>133)</sup> Essig-Ind. **18**, 199 u. ff. [1914].

<sup>134)</sup> Essig-Ind. **18**, 173—176; D. R. P. 270 320 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 215 [1914].

<sup>135)</sup> Essig-Ind. **18**, 149—151; D. R. P. 252 150 [1914].

<sup>136)</sup> Pure Products I, **10**; ref. in Essig-Ind. **18**, 432—428 [1914].

<sup>137)</sup> Essig-Ind. **18**, 456 [1914].

<sup>138)</sup> Essig-Ind. **18**, 476 [1914].

<sup>139)</sup> Bill. Soc. chim. [4] **15**, 627 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 716 [1914].

<sup>140)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **37**, 301, 307 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 647 [1914].