

Das Amyloverfahren und seine Anwendungsmöglichkeiten.

Von Dr.-Ing. ERNST GALLE, Olmütz.

(Eingeg. 2./11. 1922.)

Infolge des Nahrungsmittelangels der Zentralmächte während des Krieges wurde durch gesetzliche Maßnahmen die Verwendung stärkemehlhaltiger Rohprodukte zur Spiritusgewinnung stark eingeschränkt. Wenn auch von fachmännischer Seite¹⁾ wiederholt darauf hingewiesen wurde, daß das Brenneigewerbe ein Nährstofflieferer ist, vermochte sich diese begründete Erkenntnis nicht durchzusetzen. Es wurden vielmehr mit Reichsmitteln die im Stadium des Versuches befindliche sogenannte „Anorganische Methode“ der Alkoholgewinnung, die Sulfitsprit- und die Spirituserzeugung aus Holz in den Großbetrieb übertragen; über das Resultat sind bis heute nur einander widersprechende Daten bekannt²⁾.

Besondere Bedeutung gewinnt hier das Wort „bodenständige Industrie“; während in den ackerbautreibenden Ländern die landwirtschaftliche Brennerei trotz allem immer ihre Bedeutung haben wird, hat natürlich das anorganische Verfahren seine Wurzeln in wasserreichen Kalkgebirgsgegenden. Man muß deshalb vom nationalökonomischen Standpunkt aus immer wieder betonen, daß durch eine Vernichtung der landwirtschaftlichen Brennereien in Agrarstaaten der Ernährung nichts gewonnen wird, im Gegenteil durch die zur Erzeugung des Carbids (125 kg pro 100 kg Carbid) und des elektrischen Stromes (1100 KWh pro 126 l Alkohol) nötige Kohle große Werte unvergütet werden.

In der vom Verfasser geleiteten Maisbrennerei, die nach dem „Amyloverfahren“ täglich 200 hl Spiritus erzeugte, wurden im Verlaufe des Krieges verschiedene Ersatzrohstoffe verarbeitet, und insbesondere die Diastase des Mais durch das Ferment des Amylomyces und Säure vollständig ersetzt. Da in der Literatur sich nur spärliche Angaben über das Amyloverfahren finden³⁾, diesen den Tatsachen nur teilweise entsprechen⁴⁾, soll das Verfahren kurz geschildert und anschließend daran die Verarbeitung von Defektmais, Cirok (Sorghum vulgare), Mohar (Setaria Beauvois) und Wicke (Vicia sativa) beschrieben werden.

Bis zum Jahre 1885 wurde die Verzuckerung der Stärke in Europa nur durch Malz oder Säuren durchgeführt; in außereuropäischen Ländern (Japan, China) wurden seit alters her mit Hilfe von „Koji“ alkoholische Getränke erzeugt. 1885 unterzog Dr. Calmette die im chinesischen Handel vorkommenden, zur Bereitung von Reiswein dienenden Gemeige aus Getreide, aromatischen Kräutern und Hefe einer genauen Untersuchung. Neben verschiedenen Heferasen isolierte er einen Schimmelpilz, den er zu Ehren seines Lehrers „Ammolomyces Rouxii“ nannte. Die diesbezüglichen Forschungen sind in den Annalen des Institut Pasteur 1885—1892 niedergelegt.

Einige Jahre später wurden die verschiedenen entdeckten Schimmelpilze in der Fabrik von Collette und Boidin in Seclin im Betriebe auf ihre verzuckernde Kraft untersucht, nachdem man im Laboratorium die Haupteigenschaften der Pilze kennengelernt hatte. Beim Arbeiten mit Reinkulturen wurde von Horace Brown und O. Macfadyen festgestellt, daß aus Mais mit 57,13% Stärke 37,8 l Alkohol absolut gewonnen wurde, d. h. 66,13 l aus 100 kg Stärke, mithin 97,5% der theoretisch Ausbeute; E. Lüdder⁵⁾ hat diese Ausbeute angeblich ohne Amylomyces nur durch Verwendung geschlossener Gärbottiche erzielt; 1921⁶⁾ reduziert er jedoch die erhaltene Ausbeute auf 65 l. Einige weitere Verbesserungen folgten: die Verwendung von Mucor B und Mucor Delemar gestatteten eine Erhöhung der Maischekonzentration. Im Jahre 1917 trat H. Boulard mit einem neuen Mucor Boulard Nr. 5 in die Öffentlichkeit, ohne jedoch eine Erhöhung der Ausbeute zu erreichen. Durch Einführung von Vorgärbottichen (K. J. Somlo) wurde, infolge der Möglichkeit größerer Pilzaussaat, die Infektionsgefahr wesentlich herabgesetzt. In neuester Zeit⁷⁾ werden die Schimmelpilze an Stelle von Malzpräparaten zum Löslichmachen von Stärke in appretierten Geweben verwendet.

Das heute in der Praxis ausgetübte Amyloverfahren ist nun folgendes:

A. Im Laboratorium.

Infolge großer Säureempfindlichkeit des Amylomyces ist die Führung von tadellosen Reinkulturen die Grundlage des Betriebes. Schon ganz minimale Verunreinigungen bedingen eine erhebliche Minderausbeute (bis 10%) an Alkohol; größere Infektionen bringen den

¹⁾ Delbrück, Ztschr. f. Spiritusind. 31, 10 [1918].

²⁾ Prometheus 29, Nr. 28, S. 112; Wochebl. f. Papierfabr. 1918, S. 1334; Wiener Landw. Ztg. 1918, 17./4.

³⁾ Henneberg, Praktikum, S. 365; Ost, Chem. Technologie.

⁴⁾ Maercker, Handbuch; Ullmann, Enzyklopädie I.

⁵⁾ E. Lüdder, Ztschr. f. Spiritusind. 1914, S. 275.

⁶⁾ Ztschr. f. Spiritusind. 1921, S. 348.

⁷⁾ Franz. Pat. Nr. 531748 v. 8./3. 1921.

Amylobildungsprozeß, im Gegensatz zu den Angaben von Maercker, S. 718 und mithin die ganze Gärung zum Stillstand. Ebenso hemmen auch organische und anorganische Säuren das Wachstum des Pilzes. Einige Untersuchungen in dieser letzteren Richtung hat Henneberg⁸⁾ angestellt.

Im Laboratorium geht man wie folgt vor: Eine Maische des Betriebes (16—17⁰ Blg) wird durch Jutebeutel und dann nochmals durch ein Faltenfilter filtriert. Man füllt nun in daumenstarke Eprouvetten je 5 ccm, in Literkolben je 250 ccm dieser Maische, verschließt mit Wattepropfen und sterilisiert im Autoklaven bei 1^{1/2} Atmosphären durch 20 Minuten. Dann läßt man abkühlen und sterilisiert nach 24 Stunden nochmals. Ebenso verfährt man mit den mit 20 g Reis und 1 ccm Wasser beschickten Reisballons.

Mit einer Reinkultur von Amylomyces werden nunmehr die Eprouvetten geimpft und in den Thermosäten bei 38° C gestellt. Nach 4—5 Tagen sind die Kulturen gebrauchsfertig; man erkennt dies daran, daß der Pilz viele schwarze Sporangien auf der Flüssigkeitsoberfläche ausgebildet hat. Schon mit freiem Auge kann man aus der Beschaffenheit der Sporangien bei einiger Übung die Reinheit der Kultur erkennen. Die Eprouvetten werden nach der Reife an einen kühlen, dunklen Ort gestellt; benötigt man dieselben zum Impfen der Reisballons, dann wird die Eprouvette vorsichtig geschüttelt, bis sich die Sporangien in der Würze verteilt haben. Nunmehr werden die Reisballons mit je einem Röhrchen geimpft und bei 38° C entwickeln gelassen. Nach acht Tagen ist die Entwicklung des Mucor beendet, und der Kolben mit dem Sporangien tragenden Mycel ausgefüllt. Benötigt man die Kolben für den Betrieb, so werden dieselben 24 Stunden vor Gebrauch mit 250 ccm steriler Maische überschüttet und im Brutschrank bei 38° C entwickeln gelassen. Unmittelbar vor dem Gebrauch werden die Kolben mikroskopisch auf Reinheit geprüft, und nur absolut tadellose Kulturen werden verwendet. Je ein solcher Kolben dient zum Impfen eines Vorgärbottichs (Rauminhalt 10% des Hauptgärbottichs).

Ahnlich wird die Hefereinzucht betrieben. Auch hier ist natürlich auf größte Reinheit der Kulturen zu sehen, doch ist eine Infektion durch unreine Hefe lange nicht so gefährlich, wie eine solche durch unreinen Amylo. Zweckmäßig führt man zwei Heferasen, und namentlich ein Gemisch von Süßwein- und Pombehefe hat sich gut bewährt. Die beiden Heferasen werden in den Eprouvetten getrennt gezüchtet, und dann wird ein Kolben mit 250 ccm steriler Maische mit je einem Röhrchen der beiden Rassen geimpft. Es wird dann auch zunächst ein Vorgärbottich geimpft, und bei 32—34° C die Hefe geführt. Die Verwendung des bei 38° C arbeitenden *Saccharomyces ananensis*⁹⁾ darf nie dazu verleiten, die Gärung bei dieser Temperatur verlaufen zu lassen, da sonst dieselbe zu stürmisch wird und große Gärverluste auftreten.

B. Im Betrieb.

Der gebrochene Mais (1 Korn in 6—8 Teile) kommt in über den Dämpfern angebrachte Macerationsgefäß, die mit Rührwerk (10 Touren pro Minute) versehen sind, und wird hier bis zur neutralen Reaktion bei 50° C mit salzsürehaltigem Wasser (Max. 1 l HCl pro 100 kg Mais) digeriert und dann in den Dämpfer abgelassen. Es wird nun gedämpft, und zwar:

1 Stunde bei 2 Atm.	3
1/2 " " "	3,6 "
1/3 " " "	3,6 "

und dann in die Bottiche ausgeblasen. Man erzielt dadurch eine gute Aufschließung, die, wie schon Heinzemann¹⁰⁾ nachwies, für eine gute Verarbeitung Grundbedingung ist. Ein Überschreiten des Druckes von 3,6 Atm. bedingt bereits ein Karamolisieren des Gutes und hemmt die Bildung des Amylo; ein Schnellkochen, wie es Nagel¹¹⁾ empfiehlt, ist, ebenso wie ein Dämpfen bei 4 Atm.¹²⁾ unbedingt zu vermeiden.

Was die zum Dämpfen erforderliche Wassermenge anlangt, so ist dieselbe so zu bemessen, daß die Konzentration der Maische im Vorgärbottich etwa 10⁰ Blg, im Hauptgärbottich 16—17⁰ Blg beträgt.

Zunächst wird der Vorgärbottich gefüllt, durch direkten Dampf sterilisiert (110° C) und eine Stunde bei dieser Temperatur stehen gelassen. Dann wird sterile Luft von 2 Atm. Spannung durchgeblasen und mittels Berieselung auf 39° C gekühlt. Die Vorgärbottiche sind eiserne, geschlossene Zylinder mit Rührwerk in Verbindung mit einem Kohlensäurewäscher (Barbotteur). Im übrigen ist ihre Konstruktion genau wie die der Hauptgärbottiche¹³⁾, nur beträgt ihr Volumen etwa ein Zehntel desjenigen der Hauptgärbottiche; seit 1900 im Betrieb befindliche Bottiche zeigten keinerlei Korrosionen. Zur Erzeugung der sterilisierten Luft brachte man früher an jedem Bottich ein Wattefilter

⁸⁾ Praktikum, S. 365—371.

⁹⁾ Zentralbl. f. Bakter. II, 1913, S. 26.

¹⁰⁾ Ztschr. f. Spiritusind. 1912, S. 48.

¹¹⁾ Ztschr. f. Spiritusind. 1912, S. 233.

¹²⁾ Lüdder, Ztschr. f. Spiritusind. 1922, S. 87.

¹³⁾ Ullmann, Enzyklopädie I, S. 710.

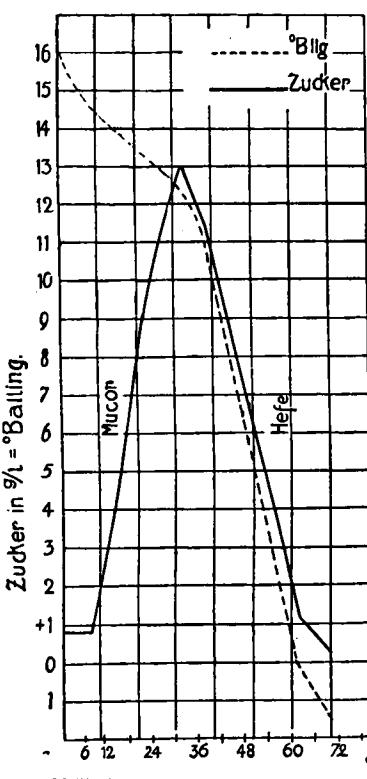
an; in neuer Zeit hat sich ein für alle Bottiche gemeinsames Filter der Visko Gesellschaft gut bewährt.

Ist die Temperatur von 39°C erreicht, dann wird durch den Impf hahn mit einem Kolben Amylokultur geimpft. Nach 15 Stunden beginnen sich die ersten Mycelfäden zu zeigen; gut beobachten kann man dieselben, indem man aus der Maische mittels eines dünn ausgezogenen Glasröhrechens die Fäden entnimmt und in einem mit Wasser gefüllten Spitzglase schwimmen läßt. Es treten zunächst kleine Flocken auf, die mit fortschreitendem Wachstum immer stäppigere Formen annehmen. Von großem Einfluß auf die Güte des gebildeten Amylo ist die Konzentration, Temperatur und hauptsächlich der Säuregrad der Maische. Die für 20 ccm Maische zur Neutralisation benötigte Menge n/1-Natronlauge beträgt am Anfang der Entwicklung 0,2–0,3 ccm und darf während der Dauer der Amylobildung (18 Stunden) nicht zunehmen.

Nach vollendetem Entwicklung wird nunmehr der Inhalt des Vorgärbottichs in den mit sterilisierter, auf 39°C gekühlter Maische gefüllten Hauptgärbottich durch eine sterilisierte Rohrleitung (Schneideleitung) mittels Preßluft gedrückt. Unter ständigem Rühren und Lüften entwickelt sich nunmehr der Amyloomyces im Hauptgärbottich.

Nach etwa 24 Stunden ist seine Entwicklung beendet; während dieser Zeit hat man sich alle 6 Stunden durch Säureproben und mikroskopische Beobachtung von der Reinheit des Bottichs zu überzeugen. Die Anfangssäure beträgt etwa 0,4 ccm n/1-Natronlauge pro 20 ccm Maische und steigt innerhalb 24 Stunden auf etwa 0,5 ccm. Makroskopisch kontrolliert man die Entwicklung des Pilzes wie im Vorgärbottich.

Nunmehr wird auf 32°C gekühlt, und aus dem Hefevorgärbottich die Hefe in den Hauptgärbottich gepreßt; unter ständigem Rühren wird etwa 6 Stunden gelüftet. Dann ist die Kohlensäureentwicklung soweit gediehen, daß die Lüftung eingestellt werden kann. Man hält die Gärtemperatur bei etwa 32°C (Brieselungskühlung). Nach bei läufig 48 Stunden ist die Gärung beendet; die Gesamtgärdauer beträgt somit bei läufig 3 Tage. Die Anfangssäure ist von 0,4 ccm auf 0,7 ccm gestiegen, die Vergärung von 16°Bllg auf -1 bis -2°Bllg gekommen. Das beigegebene Diagramm zeigt den Verlauf



der Verzuckerung und der Gärung; es bestätigt die Angabe Sangünettis, daß *Aspergillus oryzae* bis 4% Alkohol erzeugen kann.

Die reife Maische wird nunmehr der Destillation unterworfen und ergibt 39–40 l Alkohol aus 100 kg Mais mit 12% Wasser; die Bottiche müssen nach jeder Entleerung befreien und unbedingt gründlich gereinigt werden, da sich oft mannsarmstarke Seile von Amylo hilden, die an den Rührwerken hängen bleiben. Die Schlempe wird direkt verfüttert oder aber filtriert, die Preßkuchen getrocknet (Heißlufttrockner), und dann im Extraktur (Meiz) das Maisöl gewonnen.

Die Schlempe stellt ein erstklassiges Futtermittel dar; sie enthält fast sämtliche Stickstoffverbindungen, Fette, Rohfaser, mineralische Substanzen sowie die nicht vergorenen Kohlehydrate des Rohstoffes. Ihre mittlere Zusammensetzung beträgt:

Wasser	93,90%
Stickstoffsubstanz	1,68%
Rohfett	0,99%
Rohfaser	0,42%
N-freie Extraktstoffe	2,80%
Asche	0,21%

Das spezifische Gewicht ist 1,004; beim Filtrieren ergibt die Schlempe einen als Kuchen gewinnbaren Rückstand von 30,5% mit einem Wassergehalt von 81,05%.

Bei einem Filtrationsverlust von 5,6% (Verdunstung, Benetzung usw.) ergaben sich mithin 63,9% Filtrat von $3,2^{\circ}\text{Bllg}$, das 2,98% festen Rückstand enthielt. Der Rückstand ergab 51,64% anorganische und 48,36% organische Substanz. Da der feste Rückstand des Filtrates nur 1,8%, der nassen Schlempe enthält, davon über die Hälfte anorganische Substanz, die organische Substanz viel minderwertige karmelisierte Stoffe enthält, so ist ein Eindampfen des Rückstandes unrentabel. Beim Amylobetrieb entfallen auf 1 hl Alkohol 13,3 hl Schlempe, d. h. 407,273 kg Preßkuchen von 81% Wassergehalt oder rund 50,28 kg Trockenschlempe mit 10% Wassergehalt.

Die mittlere Zusammensetzung der Trockenschlempe beträgt:

Wasser	9,00%
Rohprotein	42,00%
Rohfett	17,70%
Asche	1,95%
Rohfaser	10,24%
N-freie Extraktstoffe	19,11%

Aus dieser Schlempe können nunmehr durch Extraktion noch etwa 15% Maisöl gewonnen werden, und der für den Nährwert der Schlempe maßgebende Gehalt an Protein + Fett beträgt dann immer noch 44,70%. Durch die Extraktion wird auch die Gefahr der Selbstentzündung der Schlempe wesentlich vermindert; der Grund für die besonders leichte Selbstentzündung nicht extrahierter Schlempe liegt einerseits in ihrem hohen Gehalt an oxydierbaren Maisöl, andererseits in der großen Hygroskopizität. Durch letztere wird eine Weiterentwicklung der Amylosporen begünstigt; tritt nun noch Oxydation des Maisöles hinzu, dann ist die Selbstentzündung sehr leicht möglich. Temperaturen von 40 – 50°C in Schlemplägern sind schon sehr bedenklich; rechtzeitiges Umschaukeln verhütet jedoch in den meisten Fällen einen Brand.

Ersatzstoffe.

Aus vorstehenden Zeilen haben wir gesehen, daß das Amyloverfahren aus Mais nicht nur eine Mehrausbeute an Spiritus ergibt, sondern auch ein wertvolles, eiweiß- und fettreiches Futtermittel liefert. Es handelt sich nun darum, das Verfahren an die während des Krieges zur Verarbeitung freigegebenen Ersatzrohstoffe (Defektmais, Cirok, Mohar, Wicke) anzupassen.

Defektmais. Zur Verarbeitung gelangte ein aus versenkten Donaudampfern geborgenes, über $1\frac{1}{2}$ Jahre unter Wasser gelegenes Produkt. Der Mais besaß dunkelbraune Farbe, einen äußerst unangenehmen sauren Geruch und enthielt 38% Wasser; von den Tieren wurde er nicht gefressen, und die diesbezügliche Ansicht Daferits (Landw. Versuchs. Wien), daß Tiere für den Genuss von verdorbenem Mais wenig empfindlich sind, traf nicht zu. Beim Probbedämpfen zeigten sich dieselben Schwierigkeiten wie beim Verarbeiten fauliger Kartoffel: die gequollenen Körner ließen sich äußerst schwer dämpfen, und die gedämpfte auf 17°Bllg gebrachte Maische zeigte eine Acidität von 2 ccm n/1-Natronlauge für 20 ccm Maische. Der Amyloomyces entwickelte sich auf diesem Substrat überhaupt nicht. Durch Zugabe von gelöschtem Kalk in die Dämpfer wurde die Acidität auf 0,4 ccm bei 17°Bllg gebracht; auf dieser Maische fand nun gute Amylobildung statt. Allerdings bildeten sich nur kurze Bartformen, während die sonst normale Flockenform gar nicht auftrat. An Stelle von Mineralsäure wurden zur Verflüssigung der Maische 2% Gerstenmalz verwendet.

Im Betriebe wurde dann folgendermaßen gearbeitet: Der nicht gebrochene Mais wurde unter Zusatz von gelöschtem Kalk gedämpft im Vormaischbottich mit Grüngmalz bei 63°C verflüssigt und in die Gärbottiche gepumpt, auf 105°C aufgekocht, abgekühlt und weiterhin normal verarbeitet. Es ergaben dann 100 kg Mais mit 38% Wasser 26,77 l Alkohol, was auf einen Wassergehalt des Maises von 12% bezogen, rund 38 l pro 100 kg ergibt.

Die Trockenschlempe war etwas dunkler als normal, enthielt auch mehr Asche; es resultierten 47 kg Trockenschlempe mit 19,75% Ölgehalt pro Hektoliter Alkohol. Bei der Extraktion wurden 16,80% Maisöl dunkler Farbe gewonnen, während die extrahierte Schlempe normale lichte Farbe besaß; bei der Analyse ergab sich der Protein + Fettgehalt mit 38%. Der saure, unangenehme Geruch des Defektmaises war entfernt, und nunmehr wurde die Schlempe von den Tieren gerne gefressen. Der gewonnene Spiritus war von tadeloser Be schaffenheit. Durch die so oft angegriffene Spiritusindustrie gelang es somit etwa 1000 Waggon Mais der Ernährung zu retten. Insbesondere ist die durch das Amyloverfahren erreichte Mehrausbeute an Alkohol zu beachten, sowie die zur Verarbeitung verwendete geringe Menge (etwa 20 Waggon) Gerste.

Mohrhirse (*Sorghum vulgare*), bei uns unter dem Namen Cirok bekannt und während des Krieges vielfach in der Bierbrauerei¹⁴⁾ verwendet, kommt namentlich im Banat in großen Mengen vor und wurde deshalb als Rohmaterial für die Spiritusfabrikation freigegeben. Die Frucht stellt braune Körner dar, die eine mittlere Zusammensetzung von

Wasser	8,40%
Stickstoffsubstanz	7,90%
Rohfett	2,20%
N-freie Extraktstoffe	61,80%
Holzfaser	15,80%
Asche	3,90%

haben. Die Körner liefern ein widerlich schmeckendes Mehl, das entgegen den Literaturangaben auch von Schweinen nicht gefressen wird.

Nach Maercker (S. 759) enthält Mohrhirse 60–65% Stärke und liefert angeblich 34,56 l Spiritus. Die ersten Versuche der Vergärung dieses Rohmaterials stellte Bordas an, der insbesondere die Qualität des erhaltenen Sprites rühmt.

Gedämpft wurde im Henze, und zwar 1400 kg Cirok mit 2500 l Wasser pro Dämpfer. Nach 3 Stunden Dämpfens bei $3\frac{1}{2}$ Atmosphären war das Korn ta-ellos verkocht und wurde nun im Vormaischbottich mit 2% Cirokmalz bei 63°C verflüssigt. Es resultierte eine sehr leicht

¹⁴⁾ Jalowetz, Brau- und Malzindustrie 1917, S. 281.

filtrierende Maische von 16° Bllg mit einer Anfangssäure 0,4 ccm n/1-Natronlauge pro 20 ccm.

Die Amylobildung ging sehr rasch vonstatten und lieferte einen üppigen, sternförmigen Mucor. Vergoren wurde mit der normalen Betriebshefe, und die Gärung ging so stürmisch vor sich, daß sich in den Barbotteuren eine ganze Menge von Cirokschalen vorkanden. Nach 36 Stunden war die Gärung beendet, die Saccharometeranzeige betrug 0,8° Bllg.

Die Destillation ergab eine Ausbeute von 36,93 l Alkohol hoher Qualität pro 100 kg Cirok; die sich ergebende Schlempe war wegen ihres hohen Rohfasergehaltes nicht verfütterbar, d. h. es stellte sich nach Genuss derselben bei den Tieren heftiger Durchfall ein.

Seinerzeit wurde dem Verfasser ein Projekt zur Gründung einer Spiritusfabrik in Palästina zur Begutachtung vorgelegt. Als Rohmaterial sollte Sorghum tartaricum mit einem Gehalt von 72,3% stickstofffreier Extraktstoffe zur Verwendung gelangen, und Versuche mit diesem ergaben eine Ausbeute von 40 l Alkohol pro 100 kg. Die Schlempe wurde von den Tieren gut vertragen.

Mohar (*Setaria Beauvai*), auch Kolbenhirse genannt, besitzt eine mittlere Zusammensetzung von:

Wasser	12,50%
Stickstoffsubstanz	10,00%
Rohfett	4,00%
N-freie Extraktstoffe	58,60%
Holzfaser	11,60%
Asche	3,30%

Die sehr kleinen, rundlichen Körner haben grassamenähnliche Beschaffenheit und werden gewöhnlich als Geflügelfutter verwendet. Während des Krieges und in der Nachkriegszeit bildeten dieselben eines der wichtigsten für die Spiritusgewinnung freigegebenen Rohmaterialien.

Die Verarbeitung erfolgte nach dem Amyloverfahren in ähnlicher Weise wie bei Cirok angegeben; zu beachten war jedoch, daß der Wasserzusatz beim Dämpfen entsprechend groß gewählt wurde, da sonst eine Verkleisterung im Dämpfer stattfand.

Das gedämpfte Gut wurde in der Vormaische mit 2% Cirokmalz verflüssigt und lieferte eine Maische, die bei 16° Bllg eine Anfangssäure von 0,2 ccm n/1-Natronlauge pro 20 ccm hatte. Zufolge des niedrigen Säuregehaltes ging die Entwicklung des Mucor tadellos vor sich. Derselbe bildete üppige, baumwollartige Flocken; bereits nach 20 Stunden konnte die Impfung mit Hefe stattfinden. Die Vergärung verlief glatt, und die Endssäure betrug 0,5 ccm, die Endsaccharisation 0,8–1,0° Bllg. Die Hülsen sammelten sich in Form bis 1 m dicker Treibeschichten und bereiteten bei der Entleerung der Gärbotte einige Schwierigkeiten.

Der Spiritus besaß einwandfreie Qualität, und die Ausbeute betrug 35 l pro 100 kg. Die Schlempe war als Futtermittel nicht zu verwenden, da der hohe Gehalt an Rohfaser die Verdauung bei den Tieren ungünstig beeinflußte.

Wicke (*Vicia sativa*). Das zur Verarbeitung gelangende Produkt stellte natürlich keine reinen Samen der *Vicia sativa* vor. Es wurde in Form von Getreideabprodukten der Mühlen verarbeitet und enthielt demzufolge alle möglichen Unkrautarten beigemengt. Von Wicken ließen sich zwei Arten unterscheiden, große, schwarz gefärbte, matte Körner, die einwandfrei als *Vicia sativa* festgestellt wurden, und kleinere, schwarze, glänzende Körner, sogenannte Glanzwicke. Während sich die matten Körner glatt verdämpfen ließen, war dies bei der Glanzwicke nicht der Fall. Infolge dieses Umstandes sowie aus dem Grunde, daß das Rohmaterial viel Unkraut, Staub usw. enthielt, bot die Verarbeitung wegen der erhöhten Infektionsgefahr große Schwierigkeiten.

Die mittlere Zusammensetzung der Wicke ist nach Pott:

Wasser	14,00%
Stickstoffsubstanz	25,00%
Rohfett	2,00%
N-freie Extraktstoffe	49,00%
Holzfaser	6,80%
Asche	3,20%

Von den stickstofffreien Extraktstoffen sind:

Rohrzucker	4,80% } vergärbar
Stärke	36,30% }
Fentosane	21,50% }
Zitronensäure	0,50% } löslich

Es war mithin im Vorbhinein nur mit einer maximalen Ausbeute von $49 \cdot 41,1 \cdot 63 = 12,66$ zu rechnen.

Es wurden nunmehr 1300 kg Wicke mit 2400 kg Wasser durch drei Stunden bei 3,2–3,4 Atm. gedämpft. Zu beachten ist hierbei, daß der Dämpfer zunächst mit Wasser beschickt, das Dampfventil geöffnet und dann erst mit Wicke gefüllt wird, da sonst ein Verlegen der Dampzzuführung eintritt. Beim Dämpfen tritt ein brenzlicher, unangenehmer Geruch auf, und im Dämpfer selbst machen sich starke Stöfe bemerkbar.

In der Vormaische mit Cirokmalz verflüssigt, ergab sich eine Maische von 16,5° Bllg mit einer Anfangssäure von 0,9 ccm n/1-Natronlauge pro 20 ccm. Die hohe Anfangssäure ist wohl auf den Zitronensäuregehalt der Körner zurückzuführen. Die Amylobildung ging schlecht vonstatten, und die Maische neigte auch infolge der bereits

angeführten Gründe leicht zur Infektion. Durch Zugabe von Kalkmilch wurde die Anfangssäure auf 0,4 ccm herabgedrückt, worauf die Amylobildung halbwegs vor sich ging. Nach 24 Stunden war dieselbe beendet.

Nach der Impfung mit Hefe setzte eine rasch und stürmisch verlaufende Gärung ein, die nach 48 Stunden beendet war; die Endsaccharisation betrug 6,00° Bllg, die Endssäure 1,0–1,5 ccm n/1-Natronlauge pro 20 ccm Maische.

Beim Destillieren traten (ebenso wie bei Mohar) zufolge der hohen Treberdecken Schwierigkeiten auf; ebenso machte sich ein unangenehmer, an Schwefelwasserstoff erinnernder Geruch bemerkbar. Es wurden nur 80% des Rohsprites an Feinware gewonnen, die aber immer noch einen stark krenigen Geschmack besaß und auch etwas brenzlich roch; die Ausbeute an Fuselöl betrug 1%. Die Gesamtausbeute an Alkohol betrug 12,2%, kam also der errechneten nahe. Die Schlempe wurde wegen des Gehaltes an Unkrautsamen probeweise an Geflügel (Enten, Gänse) verfüttert; da aber durch den Genuss derselben einige Tiere eingingen, wurde von einer weiteren Verwendung als Futtermittel Abstand genommen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß es dem Brennereigewerbe möglich ist, an sich sonst minderwertige Materialien in Edelprodukte überzuführen. Die noch heute mit Vorliebe gegen das Brennereigewerbe gebrauchte Anschuldigung als Nährstoffzerstörer läßt sich durch die einfache Betrachtung widerlegen, daß in den Rohprodukten der Spiritusfabrikation zwei große Gruppen von Nährstoffen vorhanden sind: stickstoffhaltige und stickstofffreie Stoffe. Während die ersten dem Boden entnommen werden und im Wege des tierischen Stoffwechsels dem Boden wiedergegeben werden, entstammt die zweite Gruppe der Luft. Ihr Hauptvertreter, die Stärke, wird mit Hilfe des Chlorophylls aus der Kohlensäure der Luft gebildet und durch die Gärung in Alkohol verwandelt.

Selbstverständlich ist die Grundlage eines rationellen Brennereibetriebes eine tadellose Führung desselben, nicht nur in chemischer und wärmetechnischer, sondern namentlich auch in bakteriologischer Hinsicht. In diesem Sinne hat auch das leide: viel zu wenig gewürdigte Amyloverfahren seine eminente Bedeutung, indem es einerseits die hochwertige Gerste in der Getreidebrennerei völlig entbehrlich macht, anderseits eine größere Spiritusausbeute, sowie eine haltbare eiweißreiche Trockenschlempe liefert, die selbst nach Entzündung noch mindestens 38% Protein und Fett enthält. [A. 258.]

Ein Beitrag zur Bestimmung des Cyanamidstickstoffs im Kalkstickstoff nach der Neubauerschen Methode.

Von Dr. W. WAGNER, Erkner.

(Eingeg. 11/10 1922.)

Neubauer hat in dieser Zeitschrift¹) ein Verfahren zur Bestimmung des wirksamen Stickstoffs im Kalkstickstoff veröffentlicht, das auf der Löslichkeit des Dicyandiamids in Aceton beruht. Die Extraktion des Kalkstickstoffs mit Aceton wird nach Neubauer in sogenannten Allihschen Röhren von etwa 20 ccm Fassungsvermögen, die man durch lose Hineinschieben eines Wattebauschens präpariert, vorgenommen. Die Filtrationsgeschwindigkeit für 20 ccm Aceton beträgt etwa 20 Minuten. Zur völligen Entfernung des Dicyandiamids sollen 100 ccm wasserfreies Aceton angewendet werden. Im Extraktionsrückstand wird der darin enthaltene Stickstoff durch Reduktion mittels naszierenden Wasserstoffs in Ammoniak übergeführt. Das Ammoniak wird dann nach Zusatz von 30 ccm 30%iger Natronlauge in einen gemessenen Überschuß 10 normaler Schwefelsäure abdestilliert. Nach den Versuchen Neubauers ist für eine gute Ausbeute an Ammoniak bei der Reduktion des im Extraktionsrückstand enthaltenen Cyanamidstickstoffs eine recht lebhafte Wasserstoffentwicklung bei Gegenwart einer recht schwachen Säure notwendig, weil stärkere Säuren die Eigenschaft haben, Cyanamid in Dicyandiamidin (Guanylarnstoff) überzuführen. Neubauer verwendet daher die sehr schwach dissozierte Essigsäure, die mit der von Th. Arnd für die Nitrat- und Nitritbestimmung angegebenen 60% Kupfer und 40% Magnesium enthaltenden Legierung eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ergibt. Vor der Reduktion des mit Aceton ausgezogenen Kalkstickstoffs sind 5 ccm einer 20%igen Magnesiumchloridlösung hinzuzufügen.

Während meiner Tätigkeit an den landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Breslau hatte ich Gelegenheit, die Branchbarkeit der Neubauerschen Methode an einigen Kalkstickstoffproben zu prüfen. Über die Ergebnisse dieser Nachprüfung soll im folgenden berichtet werden (s. Tabelle 1).

Wie aus den Analysen der Spalten 1, 3 und 5 ersichtlich ist, kann die Neubauersche Methode mit Erfolg zur Bestimmung des nutzbaren Stickstoffs statt der bis jetzt meistens im Gebrauch befindlichen Silbermethode von Caro²) angewendet werden. In einigen Fällen (vgl. die Spalten 2, 4 und 6) ergab die Bestimmung nach Neubauer um 0,2–0,5% niedrigere Werte als nach der Aufschlußmethode. Um nun festzustellen, ob in diesen Kalkstickstoffen etwa nicht der

¹) Vgl. diese Ztschr. 33, Bd. I, 247 [1920].

²) Diese Ztschr. 23, Bd. II, 2405 [1910].