

Zersetzungsversuchen und auch bei den Bildungsversuchen konnten gelegentlich einzelne Kristalle von Hexachloräthan beobachtet werden. Aber diese Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffatomen sind natürlich noch weniger stabil als das Methanderivat: im Gleichgewicht haben sie praktisch gar keine Existenzberechtigung. Wenn also Tetra sich zunächst in der Richtung



zersetzt, so kann das nur eine Etappe auf dem Wege zum

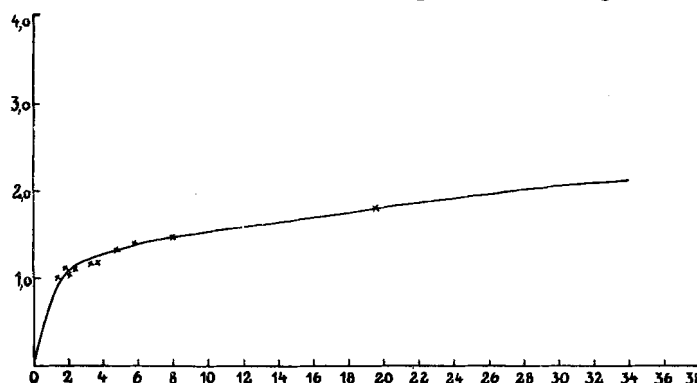


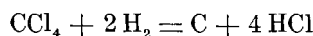
Fig. 2.

vollständigen Zerfall sein, und es kann für die Gleichgewichtsbetrachtungen ebenso vernachlässigt werden wie für die Beurteilung der hier beschriebenen Versuche.

Die Untersuchung der Bildung und des Zerfalls von Tetrachlorkohlenstoff führt übereinstimmend zu der Feststellung, daß die Reaktionsfähigkeit in dem System Kohlenstoff-Chlor durch besonders starke Hemmungen beeinträchtigt ist.

#### Zusammenfassung.

##### 1. Die Reaktion



verläuft explosiv vollständig, wenn man sie mit Silberacid initiiert und durch den Zusatz geringer Menge von Chlorknallgas dem Erlöschen der Explosion vorbeugt.

2. Mit Hilfe der genannten Reaktion wurde die Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs zu  $25\,430 \pm 350$  cal. bestimmt, vorbehaltlich der Unsicherheit in der Bestimmung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs durch J. T h o m s e n.

3. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in dem System Kohlenstoff-Chlor ist bei  $400-500^\circ$  sowohl von seiten der Bildung des Tetrachlorkohlenstoffs her, wie von seiten seiner Zersetzung so starken Reaktionshemmungen unterworfen, daß sie praktisch nicht zu verwirklichen ist. [A. 104.]

## Die Assimilierbarkeit des Stickstoffs der Nährstoffe durch die Hefe beim Luftheferverfahren.

Von Dr. H. CLAASSEN, Dormagen.

(Eingeg. 12. Mai 1926.)

In dem ersten Teil dieser Abhandlung\*) ist ausgeführt, daß die stickstoffhaltigen Stoffe, welche bei der ersten oder Hauptvergärung in größeren Mengen von der Hefe aufgenommen werden, als völlig assimilierbar anzusehen sind, da die hier noch nicht assimilierten Mengen bei weiteren Vergärungen unter Zusatz neuer Mengen von Zucker und anderer nicht stickstoffhaltiger Stoffe assimiliert werden. Um diese völlige Assimilation nachzuweisen, müssen allerdings für jeden Stoff die gün-

stigsten Bedingungen gesucht werden, die bei meinen Versuchen nur bei der Vergärung mit Ammoniumsulfat und Asparaginsäure, nicht aber mit Asparagin und Harnstoff getroffen waren. Diese günstigsten Bedingungen hängen sowohl von der Menge des angewendeten stickstoffhaltigen Stoffes und von der Konzentration seiner Lösung ab, als auch von der Acidität der Nährlösung während des Verlaufs der Gärung, der Stärke der Lüftung, der Regelung der Temperaturen usw. und selbstverständlich auch von der Gärkraft der Stellhefe. Diese war sehr wenig verschieden, da die Stellhefe für meine Versuche unmittelbar dem Betriebe entnommen und dort mit gleichmäßiger Gärkraft hergestellt wurde. Einige Versuche sollen hier als Beispiele für den Einfluß verschiedener Versuchsausführungen angeführt werden.

Von dem Stickstoff des Ammoniumsulfats wurden bei der Hauptgärung bereits 90,5% in der Hefe ausgenutzt, wenn die Acidität der Nährlösung zu Anfang und während der Gärung niedrig gehalten wurde, während bei dem früher angeführten Versuch mit höherer Acidität der Lösung nur 76,6% in der Hefe gefunden wurden.

Von dem Stickstoff der Asparaginsäure wurden bei dem früheren Versuch mit einer Lösung von 0,79 Teilen Stickstoff auf 100 Teile Zucker bei der Hauptgärung bereits 88,8% in der Hefe ausgenutzt, bei einer anderen Hauptgärung mit 1,5 Teilen Stickstoff auf 100 Teile Zucker aber nur 51,8%. Es wirkt also die höhere Konzentration der Asparaginsäurenährlösung hemmend auf die Assimilation.

Der Stickstoff des Asparagins wurde bei dem früheren Versuch in saurer Lösung bei der Hauptgärung nur zu 39,2% aufgenommen, dagegen bei einer anderen Gärung in fast neutraler Lösung zu 85,5%. Hier spielt die Reaktion der Nährlösung eine große Rolle.

Beim Harnstoff wirkt, wie bei der Asparaginsäure, die Konzentration der Lösung wesentlich auf die Schnelligkeit der Assimilation ein. Während bei dem in Teil I angeführten Versuch bei der Hauptvergärung unter Anwendung von 10 g Harnstoff in ungefähr 5 l Nährlösung nur 16% von der Hefe aufgenommen wurden, ergab ein anderer Versuch unter Anwendung von nur 3,2 g Harnstoff in 5 l Nährlösung eine Aufnahme von 49% bei der Hauptvergärung. Es ergab sich aber auch hier, daß die Hefe in einer Harnstoffnährlösung nicht besonders freudig wächst, obwohl sie ihn schließlich wohl völlig assimiliert.

Diese Wirkung äußerer Umstände auf die Assimilation der stickstoffhaltigen Einzelstoffe tritt natürlich auch bei allen Rohstoffen ein, die ein Gemisch von stickstoffhaltigen Nährstoffen enthalten, besonders auch bei der Herstellung von Hefe aus Melasse, die wohl von allen Rohstoffen die größte Zahl von verschiedenen stickstoffhaltigen Stoffen enthält; gerade bei der Melasse sind daher alle durch Versuche gefundenen Assimilationszahlen für Stickstoff als Mindestzahlen anzusehen.

Versuche über die Assimilation des Stickstoffs in der Melasse der Rübenzuckerfabriken und deren Wert als Rohstoff für die Hefeherstellung.

In neuerer Zeit bildet die Melasse der Rübenzuckerfabriken den hauptsächlichsten Nährstoff bei der Herstellung der Hefe nach dem Luftheferverfahren. Vor dem Kriege wurden in den deutschen Hefefabriken fast nur Getreide, Malz, Malzkeime, Kartoffeln usw. als Nährstoffe verwendet, während die Melasse, wenn sie überhaupt benutzt wurde, nur in kleinen Mengen genommen wurde. Erst während des Krieges erkannten die deutschen Hefefabriken den hohen Wert der Melasse für ihre Fabrika-

\*) Vgl. Z. ang. Ch. 39, 443 [1926].

tion, aber eine genauere Erforschung ihres Wertes, besonders als stickstoffhaltiger Rohstoff ist seither noch nicht erfolgt, und sehr viele Hefetechniker unterschätzen diesen Wert stark.

Zwar haben Wendel und Staiger, wie im ersten Teil dieser Abhandlung bereits angeführt wurde, eine Reihe von Versuchen über die Ausnutzbarkeit des Stickstoffgehalts der Melasse angestellt, aber die dabei gefundenen Ausnutzungszahlen geben weder den assimilierbaren Stickstoff der Melasse an, noch auch den bei der Wahl möglichst günstiger Betriebsverhältnisse in der Hefe assimilierten.

Schon die dem Zuckertechniker seit langem bekannte Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Bestandteile und ihre von Kellner ermittelte Verdaulichkeit, die er in seiner bekannten Nährwerttafel mit über 50% des Gesamtproteins (Rohproteins) angibt, mußten dem Gärungstechniker zeigen, daß Assimilationszahlen, die, wie die von Wendel und Staiger im Durchschnitt nur 30% des Gesamtstickstoffs ergeben haben, nicht richtig sein können. Da die Melasse nur lösliche Stoffe enthält, so ist a priori anzunehmen, daß der Verdaulichkeitswert ihrer stickstoffhaltigen Bestandteile für Tiere auch als Assimilationszahl für den Hefepilz gelten wird.

Die Melassen der Rübenzuckerfabriken enthalten je nach den Witterungs-, Boden- und Düngungsverhältnissen, unter denen die Rüben gewachsen sind und je nach der Arbeitsweise in der Zuckerfabrik verschiedene Mengen stickstoffhaltiger Stoffe und diese auch in verschiedener Zusammensetzung.

In deutschen Melassen fand Staiger<sup>1)</sup> an Gesamtstickstoffgehalt auf 100 Trockenstoff

im Mittel 1,93%,	Höchstzahl 2,26%,	Mindestzahl 1,65%.
Herzfeld <sup>2)</sup> fand in 67 verschiedenen Proben aus dem Jahre 1924/25 auf 100 Trockenstoff von Melassen aus Rohzuckerfabriken im Mittel 1,96	Höchstzahl 2,38	Mindestzahl 1,70
aus Weißzuckerfabriken im Mittel 1,81	Höchstzahl 2,20	Mindestzahl 1,57
aus Raffinerien im Mittel 1,82	Höchstzahl 2,01	Mindestzahl 1,55

Nach Wendel sollen bei einer Melasse mit 1,4% Gesamtstickstoff nur 0,4 Teile bei ungefähr 78 Trockenstoff der Melasse, oder 0,5 Teile auf 100 Trockenstoff, entsprechend 28% des Gesamtstickstoffs assimilierbar sein. Mit dieser Zahl, die also nur ungefähr halb so groß ist, als der Kellnersche Verdaulichkeitswert, rechnet zur Zeit noch das ganze Hefegewerbe und auch alle Sachverständigen und sogar Hochschullehrer, obwohl Staiger, der die Wendelschen Versuche weiter fortgeführt hat, viel höhere Zahlen gefunden hat<sup>3)</sup>, nämlich auf 77 Trockenstoff

im Mittel 0,49,	Höchstzahl 0,68,	Mindestzahl 0,28
oder auf 100 Trockenstoff,		
im Mittel 0,64,	Höchstzahl 0,88,	Mindestzahl 0,36
entsprechend auf 100 Gesamtstickstoff,		
im Mittel 33%,	Höchstzahl 42%,	Mindestzahl 20%.

Hier beträgt also die Menge des assimilierbaren Stickstoffs im Mittel bereits 66% der Kellnerschen Zahl oder die Höchstzahl über 80%.

Es erscheint mir allerdings kaum zweifelhaft, daß Wendel und Staiger ihre Zahlen für den ausnutzbaren Stickstoff, die sie als Assimilationsfaktoren oder Stickstoffwerte bezeichnen, in Wirklichkeit nicht als Zahlen für den assimilierbaren Stickstoff angesehen haben,

sondern nur als Anhaltspunkte für die Verwertbarkeit der stickstoffhaltigen Stoffe in dem praktischen Betriebe der Lufthefefabriken. Nur die bisher in der Hefeindustrie nicht beachtete Unterscheidung zwischen dem assimilierbaren und dem assimilierten Stickstoff ist schuld daran, daß eine solche Verwirrung dieser Begriffe eintreten konnte. Nicht entschuldigbar aber wäre es, wenn die Hefetechniker jetzt noch weiter diese Begriffe nicht auseinander halten würden, da dann eine richtige Bewertung der Rohstoffe für die Hefeherstellung nicht möglich wäre, besonders nicht eine richtige Bewertung der Melasse als eines stickstoffhaltigen Nährstoffs.

Als stickstoffhaltige Bestandteile der Melassen sind folgende Gruppen nachgewiesen: 1. Aminosäuren, wie Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin, Isoleucin, Tyrosin u. a., 2. Amide, wie Asparagin, Glutamin usw., 3. Betain, 4. Peptone, 5. Ammoniumsalze, 6. Nitrate.

Von diesen sechs Gruppen sind die letzten drei nur in so geringen Mengen gefunden worden, daß sie hier kaum in Betracht kommen; voll assimilierbar für die Hefe sind von diesen nach den früheren Versuchen die Peptone und Ammoniumsalze, nicht assimilierbar die Nitrate. Von den drei andern Gruppen ist als Einzelkörper das Betain in der größten Menge vorhanden; nach Andrlík sollen die Melassen 0,4–0,7% ihres Stickstoffgehalts in Form von Betain enthalten, nach Herzfeld allerdings nur 0,1–0,25%. Das Betain ist, wie im Teil I nachgewiesen, für Hefe nicht assimilierbar. Von den Aminosäuren und Amiden sind die einfacher zusammengesetzten, wie nachgewiesen, leicht und vollständig assimilierbar, aber auch deren höhere Homologe werden von der Hefe aufgenommen, jedoch liegen Versuche mit dem Lüftungsverfahren hier nicht vor. Immerhin ergibt sich bereits aus diesen Zusammensetzungen der stickstoffhaltigen Bestandteile der Melasse, daß für die Hefe ein ähnlicher Prozentsatz wie für die Tiere verdaulich sein muß.

Es wäre bedauerlich, wenn es in der Hefeindustrie ebenso lange wie in der Landwirtschaft dauern sollte, bis dieser Nährwert und diese Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Bestandteile der Melasse anerkannt würden. Bisher ist aber der Wert der Melasse noch stets unterschätzt worden. So hat z. B. Prof. Dr. Lüers ganz kürzlich<sup>4)</sup> nicht nur die Wendelsche Zahl von 0,4% N als den besten und zuverlässigsten Wert erklärt, den wir für den assimilierbaren Stickstoff der Melasse haben, sondern er will diese Zahl, die nach Wendel nur für eine Melasse von 1,4% Gesamtstickstoff gilt, sogar auch für Melassen mit 1,6–2,0% Stickstoff als richtig einsetzen, ja er behauptet sogar, entgegen allen Erfahrungen der Praxis, daß man aus Melasse allein infolge des von ihm angenommenen geringen Gehalts an assimilierbarem Stickstoff nicht eine brauchbare Bäckereihefe in genügender Ausbeute erhalten könne. Meine Versuche, die im engen Zusammenhang mit dem praktischen Betriebe unserer Melassehefefabrik ausgeführt und dauernd durch die Ergebnisse des Großbetriebes auf ihre Richtigkeit geprüft wurden, sollen nun dazu beitragen, den richtigen Wert der Melasse als Rohstoff für die Hefeherstellung festzustellen.

Die Versuche wurden von Dr. Weber, ähnlich wie die im ersten Teil beschriebenen, ausgeführt mit dem Unterschied, daß für die Hauptgärung nur der in der Melasse bereits vorhandene Zucker als Kohlehydratnahrung diente und erst bei der Nachgärung neue Zuckermengen zugesetzt wurden. Es sei hier nochmals betont, daß die volle Ausnutzbarkeit der stickstoffhaltigen Stoffe nur nach dem Gesetz vom Minimum erfolgen kann, d. h. daß, um den Gesamtanteil an assimilierbarem Stickstoff in der Melasse zu finden, die andern notwendigen Nähr-

<sup>1)</sup> Brennerei-Ztg. 1925, Nr. 1663.

<sup>2)</sup> Ztschr. d. Vereins d. dtsh. Zuckerindustrie 1925, S. 962.

<sup>3)</sup> Brennerei-Ztg. 1925, Nr. 1663.



Stickstoffs ist größer, wenn anstatt reiner Stellhefen gewöhnliche Versandhefen, die etwas Kahlhefen enthalten, benutzt werden (Versuche 3 u. 4, sowie 15 u. 16).

4. Der hohe Anteil des nicht assimilierbaren Stickstoffs, der im Durchschnitt ungefähr 50 % des Gesamtstickstoffs beträgt, läßt auf einen höheren Gehalt an Betain und anderen hochmolekularen Stickstoffverbindungen (Aminosäuren) schließen, als man bisher durch quantitative Untersuchungen gefunden hat.
5. Die bei der Hauptvergärung erhaltenen Hefen hatten nach den Qualitätsnormen des Hefeverbandes normalen Gehalt an Stickstoff und normale Triebkraft, sehr gute Haltbarkeit und guten Geruch und Geschmack. Alle aus Melassen der Roh- und Weißzuckerfabriken gewonnenen Hefen mit Ausnahme der sehr dunklen Melasse 10, hatten eine fast weiße Farbe, während die aus Raffineriemelassen und der Rohzuckermelasse 10 erhaltenen einen Stich ins Graue zeigten. Der Grund hierfür ist ihre viel dunklere Farbe.
6. Als Gesamtergebnis der Versuche ist demnach festzustellen, daß die Melasse der Rübenzuckerfabriken ein in bezug auf den Zuckergehalt und den Gehalt an assimilierbaren stickstoffhaltigen Stoffen vollwertiger Rohstoff für die Herstellung von Bäckereihefen ist, so daß man aus diesen Melassen nach Zusatz der fehlenden Phosphorsäure viel höhere Ausbeuten an Hefe von durchaus normaler Güte erhalten kann, als aus irgendeinem andern Rohstoff.

Im Anschluß an diese Versuche im Laboratorium wurde schließlich noch ein Versuch im großen Betriebe ausgeführt, um den Beweis zu führen, daß solche Betriebsversuche auch in den Hefefabriken zu gleichen Ergebnissen führen, wie sorgfältig geplante und ausgeführte Laboratoriumsversuche, und um so Einwürfe, wie sie Prof. Lüers gemacht hat, von vornherein als unbegründet zu erweisen.

#### Versuch der Hefeherstellung aus Melasse im großen Betriebe.

750 kg Melasse wurden mit Wasser auf 20° Bg. verdünnt, auf 80° erwärmt, mit 5,5 kg Schwefelsäure und 30 kg Superphosphat versetzt und nach einigen Stunden durch Filterpressen abgefiltert. Das klare Filtrat wurde unter Zusatz von kaltem Wasser auf 25° abgekühlt, und mit einem Gehalt von ungefähr 5° Bg. in den Gärbottich geleitet. Nach dessen Füllung wurden 62,5 kg Stellhefe zweiter Generation zugesetzt und nunmehr mit der üblichen Lüftung die Vergärung begonnen, die nach 10 Stunden unter Steigerung der Temperatur auf 28,5° beendet war. Alsdann wurde die Hefe durch Separatoren von der Würze getrennt, mit Wasser gewaschen und nochmals separiert, und schließlich in einer Filterpresse abgepreßt und gewogen. Aus den 750 kg Melasse mit 51,8% Pol. und 1,80% Stickstoff, enthaltend 13,5 kg N, wurden 387,5 kg Hefe mit 1,80% Stickstoff und 72,7% Wasser erhalten, so daß die Ausbeute nach Abzug der 62,5 kg Stellhefe (2,41% Stickstoff und 71,6% Wasser), umgerechnet auf einen Wassergehalt der Hefen von 75% = 352,4 kg war oder = 46,9% der Melasse.

Der Anteil des assimilierbaren Stickstoffs ergab sich aus folgenden Untersuchungen:

bei der Hauptvergärung

gewonnen	387,5 kg Hefe mit	1,80% N = 6,975 kg N
abzüglich	62,5 kg Stellhefe mit	2,41% N = 1,506 kg N
		aufgenommen = 5,469 kg N

oder 40,5% des Stickstoffs der Melasse.

Aus der vergorenen Würze wurden bei einer zweiten Vergärung einer Probe im Laboratorium unter Zusatz

von Zucker noch weitere 2,9% als ausnützlich nachgewiesen und die Menge des aufgenommenen, durch den Stoffwechsel wieder ausgeschiedenen Stickstoffs wurde aus dem Stickstoffgehalt der Hefen zu 6,8% ermittelt. Der Gesamtanteil des assimilierbaren Stickstoffs der Melasse betrug daher  $43,4 + 6,8 = 50,2\%$  des Gesamtstickstoffs oder 0,90% der Melasse.

Also auch durch diesen Betriebsversuch ist die Melasse der Rübenzuckerfabriken als ein vollwertiger Zucker- und Stickstoffnährstoff für die Hefeherstellung erwiesen. [A. 105.]

## Über Zerstörungen von Zementdrainrohren in Mineralböden.

Von Dr. KURT NEHRING.

Kulturtechnisches Institut der Universität Königsberg i. Pr.  
(Direktor Prof. Dr. J. R o t h e).

(Eingeg. 7. Mai 1926.)

Über die Zerstörung von Zementbauten ist in den letzten Jahren ziemlich oft berichtet worden. Am bekanntesten ist wohl der Fall der Magdeburger Sternbrücke<sup>1)</sup>, deren Betonpfeiler innerhalb kurzer Zeit so durch gipshaltiges Grundwasser zerstört wurden, daß sie abgebrochen werden mußten. Bekannt ist auch die Zerstörung des Sammelkanals der städtischen Kanalisation in Osnabrück. Dieser Fall, wie eine Reihe ähnlicher, gab Anlaß zu einer Menge von Untersuchungen, die vom Moorauschuß des Deutschen Ausschusses für Eisenbeton ausgeführt wurden<sup>2)</sup>. Es handelte sich hierbei größtenteils um Untersuchungen von Zerstörungen, die durch Einwirkung von Moor auf den Zement resp. Beton entstehen. Als Hauptursache für diese Zerstörungen wurden hier vor allem Schwefelsäure, die durch Oxydation von Schwefelkies im Moor entstanden ist, resp. Sulfate, fernerhin Humussäuren und auch Kohlensäure festgestellt. In einer neueren Arbeit von H. G e ß n e r, Zürich<sup>3)</sup>, findet sich eine kurze Zusammenstellung von solchen Betonzerstörungen mit ihren Ursachen.

Zerstörungen von Beton in mineralischen Böden sind verhältnismäßig seltener beobachtet worden. Als Hauptursachen gelten auch hier einmal das Gipstreiben durch den sog. Zementbazillus (das Calciumsulfoaluminat<sup>4)</sup>), verursacht durch gips- oder sulfathaltige Grundwässer; ferner das sog. Magnesiatreiben. Nach H. G e ß n e r<sup>3)</sup> soll jeder Boden, der mehr als 2% Magnesiumoxyd enthält, zerstörend auf Beton wirken. In letzter Linie werden die sog. Austauschsäure und die Kohlensäure dafür verantwortlich gemacht.

Im folgenden sollen zwei Fälle von Zerstörungen von Zementdrainrohren in Mineralböden näher beschrieben werden, die dem Institute im vorigen Jahre zur chemischen Untersuchung zugesandt wurden. Bevor ich jedoch über diese Fälle berichte, möchte ich noch auf etwas anderes kurz eingehen. Als ich bei diesen Untersuchungen die erhaltenen Analysenwerte der Drainrohre mit anderen normalen vergleichen wollte, fiel mir auf, daß in der mir zugänglichen Literatur kaum irgendwelche Vergleichszahlen zu finden waren. Über die Vorgänge, die nach dem Abbinden und Erhärten im Zement resp. Beton unter dem Einfluß der Atmosphärien besonders der Kohlensäure stattfinden, ist recht wenig in quantitativ-chemischer Hinsicht berichtet worden. Es findet sich hier

<sup>1)</sup> F r a m m, Zement 1922, S. 330 u. ff.

<sup>2)</sup> M. G a r y, Versuche über das Verhalten von Mörtel und Beton im Moor, Berlin 1922.

<sup>3)</sup> H. G e ß n e r, Schweiz. Ztschr. f. Straßenwesen, 1925, Nr. 5. u. 6.

<sup>4)</sup> S. S. 884.