

Tabelle 2.

Gewichtsverlust des Baumwollgewebes unter Einwirkung des Lichtes.

Gewichtsmenge in g	CO ₂ gebildet g	Gewichtsverlust des Gewebes in g	Verhältnis: Gewichtsverlust CO ₂ gebildet
1,2013	0,0080	0,0154	1,9
1,3188	0,0098	0,0156	1,6
1,1991	0,0072	0,0107	1,5

Außer Kohlendiöxyd und Wasserdampf entstehen in der Sauerstoffatmosphäre unserer zugeschmolzenen Röhren mit Cellulose nach der Belichtung noch andere Verbindungen.

Zu allererst müssen wir bemerken, daß das Gas in den Röhren einen sehr scharfen Geruch aufweist, der an Furfurol erinnert, aber nicht die Furfurolreaktionen gibt. Diese scharf riechende, gasförmige Verbindung geht, ohne aufgenommen zu werden, durch unsere Absorptionsapparate, d. h. durch zwei Chlorcalciumröhren und einen Barytapparat.

Das Auftreten der scharf riechenden Substanz bei der Oxydation im Dunkeln hat schon früher Ditz beobachtet, welcher diese Verbindung als aktivierten Sauerstoff ansieht; Barr und Hadfields⁷⁾ haben auch in ihren Versuchen einen „aldehydähnlichen“ Geruch festgestellt.

In einigen Fällen haben wir auch, obwohl nur qualitativ, Kohlenoxyd in den Gasen gefunden.

Gleichzeitig mit unseren Versuchen in reinem Sauerstoff haben wir zugeschmolzene Röhren mit derselben Cellulose in sauerstoffhaltigen Gasen (Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul), sowie in Ammoniakgas, Wasserstoff und Stickstoff der Lichteinwirkung ausgesetzt (ebensolche Röhren wurden zur Kontrolle während derselben Zeit im Dunkeln aufbewahrt). Nach dem Öffnen wurde in allen Röhren Kohlendiöxyd und auf den Baumwollstreifen die Vergrößerung der Reduktionsfähigkeit bestimmt.

Die Resultate einiger Versuche sind in Tabelle 3 angeführt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, geht in den obenangeführten Gasen keine Kohlendiöxydabspaltung und

⁷⁾ loc. cit.

Tabelle 3.

Einwirkung des Lichtes auf Baumwollgewebe in verschiedenen Gasen.

Gewichtsmenge des Gewebes in g	Belichtungsdauer	Gasatmosphäre	Auf 100 g Gewebe CO ₂ in mg-Mol. gebildet	die Reduktionsfähigkeit in mg-Mol. O ₂	
	Jahr 1927				
4,06	April — August	N ₂ O	0,18	0,45	Sonnenlicht
3,68	Mai — August	"	0	0	"
3,41	" "	"	0	0,05	Dunkel
4,16	" "	CO	0	0,02	Sonnenlicht
4,07	" "	"	0	0	Dunkel
3,37	Juni — August	NH ₃	0	0	Sonnenlicht
3,90	April August	"	0	0	"
3,95	" "	"	0	0,1	Dunkel
4,1	Juni — August	H ₂	0,2	0	Sonnenlicht
3,9	April — August	"	0	0	Dunkel

keine Vergrößerung der Reduktionsfähigkeit vor sich. Die kleinen Werte, welche wir in einigen Fällen erhielten, waren entweder zufällige oder sie lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode.

Augenscheinlich oxydiert sich die Cellulose unter Lichteinwirkung nur in der Gegenwart von freiem Sauerstoff, in welchem Falle sie sehr empfindlich ist, da diese Reaktion nicht nur in reinem Sauerstoff oder in der Luft, sondern auch in Gemischen von Stickstoff oder Wasserstoff mit sehr wenig Sauerstoff vor sich geht, wovon wir uns in einigen Versuchen überzeugten. Mit der Verminderung der Sauerstoffkonzentration verlangsamt sich nur die Reaktion der Celluloseoxydation. Somit verhält sich die Cellulose unter Lichteinwirkung anders als die organischen Farbstoffe; diese bleichen beim Oxydieren in sauerstoffhaltigen Gasen (NO, N₂O usw.) aus, wobei als Produkt ihrer Oxydation Kohlendiöxyd auftritt. Die Menge von Kohlendiöxyd auf 1 g Substanz ist bei der Lichtoxydation der Farbstoffe viel größer als bei Cellulose. So erhielten wir in zwei Versuchen mit Kristallviolett und Kongorot, aufgetragen auf anorganische Substrate, nach zwei Monaten Belichtungsdauer 0,2625 g und 0,2400 g CO₂ auf 1 g Farbstoff, die Cellulose aber gab nach fünf Monaten nicht mehr als 0,0072 g CO₂ auf 1 g Substanz. [A. 132.]

Versuche über den Ersatz der Malzkeime in der Lufthefefabrikation durch Ammoniakverbindungen.

Von Dr. H. CLAASSEN, Dormagen.

(Eingeg. 6. Juni 1928.)

Wohl und Scherdel haben eine größere Anzahl von Versuchen über die Lufthefefabrikation unter Ersatz des organischen Stickstoffs in den Malzkeimen durch Ammoniakverbindungen veröffentlicht*), aus denen sie den Schluß gezogen haben, daß der wirksame organische Stickstoff in Nährlösungen für Hefe bis etwa zur Hälfte durch Ammoniakstickstoff ersetzt werden kann, ohne daß sich die Hefeerte und deren Stickstoffgehalt merklich ändern. Für die praktische Hefeherstellung haben sie auf Grund dieser Versuche eine Arbeitsregel aufgestellt, die den Zweck hat, den teureren Stickstoff durch den billigeren Ammoniakstickstoff zu ersetzen, und sie dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung von Hefe in Dauerbetrieb die sonst übliche organische stickstoffhaltige Nahrung zu etwa 10–50% des Stickstoffs durch

Ammoniakstickstoff ersetzt werden kann, ohne daß die Hefeerte und ihr Stickstoffgehalt darunter leiden.

Dieser Arbeitsregel wird in der deutschen Hefeindustrie eine große Bedeutung beigelegt, und es soll nach ihr in fast allen Fabriken gearbeitet werden. In der älteren Literatur finden sich aber Angaben, die erhebliche Zweifel darüber entstehen lassen, ob bei einem solchen Ersatz des organischen Stickstoffs durch Ammoniakstickstoff an ersterem wirklich gespart wird und eine ebenso große Hefeerte von gleichem Stickstoffgehalt gewonnen wird.

Es schien daher angebracht, die Versuche, die Wohl und Scherdel 1921 veröffentlicht haben, und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen nachzuprüfen. Dabei bin ich zu dem Ergebnis gekommen, daß die Grundlagen für die Ausführung der Versuche unrichtig

*) Ztschr. angew. Chem. 35, 41 [1921].

und die Schlußfolgerungen aus den Versuchen Fehlschlüsse sind.

Bei den Versuchen mit der günstigsten Stickstoffkonzentration, auf denen die Haupttabelle auf Seite 43, Abschnitt II (l. c.), beruht, wollten die Verfasser den in einer Nährlösung enthaltenen wirksamen organischen Stickstoff fortschreitend zu je ein Zehntel durch Ammoniakstickstoff ersetzen. Als wirksamen organischen Stickstoff wählten sie den in einem Auszug aus Malzkeimen enthaltenen. Dieser aus den Keimen aufgelöste Stickstoff ist nun aber nur zum Teil wirksam, d. h. für die Hefe assimilierbar. Diese Tatsache wird sogar durch die Verfasser selbst bestätigt, da bei ihrem Versuch 1, bei dem die Nährlösung noch keinen Ammoniakstickstoff enthielt, sondern allein den löslichen Stickstoff des Malzkeimauszuges, nur 65,2% des Gesamtstickstoffs in der Hefeernte gefunden wurden.

Dem Verhältnis zwischen organischem und Ammoniakstickstoff, welches für die Versuche benutzt wurde, liegt also nicht der „wirksame“, d. h. assimilierbare organische Stickstoff zugrunde, sondern der in der Nährlösung vorhandene „lösliche“ Stickstoff, und alle Schlußfolgerungen aus der Tabelle und den Kurven gelten nur für den „löslichen“ Stickstoff.

Damit ist aber der Tabelle und den Kurven der feste Boden entzogen; denn von dem organischen Stickstoff, der aus den verschiedenen, für die Hefeherstellung brauchbaren Rohstoffen (Malz, Malzkeimen, Lupinen usw.) aufgelöst werden kann oder (z. B. in der Melasse) bereits gelöst enthalten ist, sind sehr verschiedene Anteile wirksam, d. h. für die Hefe aufnehmbar¹⁾.

Sind somit die Versuche mit der günstigsten Stickstoffkonzentration als Grundlage für eine Arbeitsregel schon kaum geeignet, so ist die Übertragung dieser Arbeitsregel auf Nährösungen mit wesentlich höherer Stickstoffkonzentration, wie sie in der Praxis genommen werden muß, ganz unzulässig.

Schon vor Jahrzehnten hat Duclaux nachgewiesen, daß der Ammoniakstickstoff in Gegenwart genügender Mengen von organischen Stickstoffverbindungen vorzugsweise von der Hefe assimiliert wird, so daß der organische Stickstoff dann langsamer und unvollständig aufgenommen wird. Auch Ehrlich hat diese Tatsache erkannt und sie benutzt, um eine Vorschrift zu geben, den Gehalt der vergorenen Lösung an Fuselöl, das bei der Gärung unter Zusatz von Monoaminosäuren aus diesen entsteht, dadurch herabzudrücken, daß der Nährlösung größere Mengen Ammoniaksalze zugesetzt werden, die die Aminosäuren von der Aufnahme durch die Hefe verdrängen²⁾.

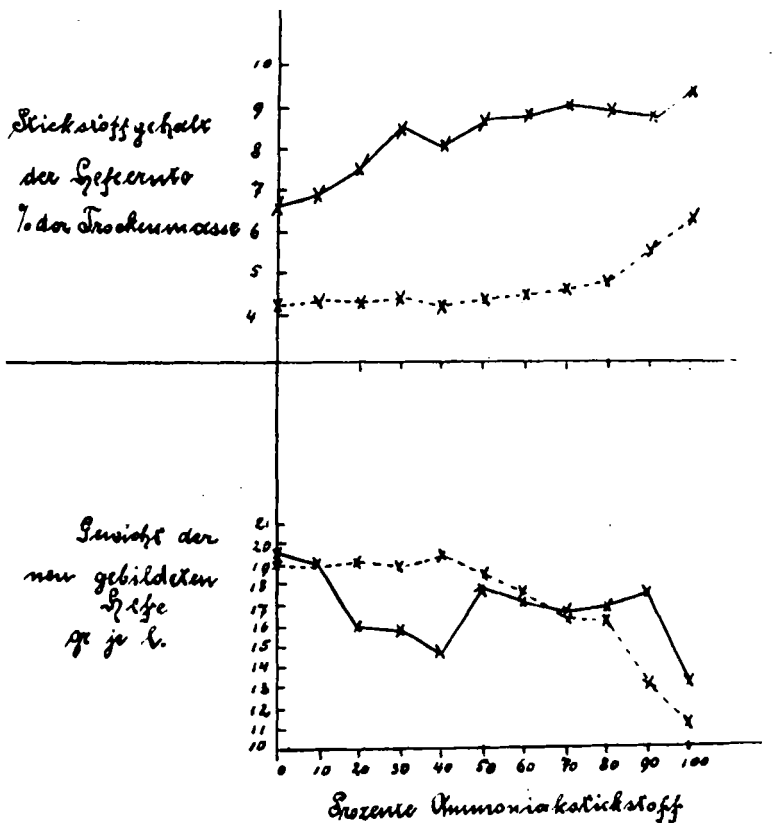
Auch sogar die Versuche von Wohl und Scherdel (Seite 44 ihrer Abhandlung, Spalte 2, Abschnitt IV) bringen den Beweis dafür. Bei diesen wurde mit der einfachen, also günstigsten Stickstoffkonzentration von 0,1778 g Stickstoff je Liter Nährlösung in Form von löslichem, organischen Stickstoff eine Hefeernte von 18,88 g erhalten; dagegen war die Hefeernte bei Anwendung der dreifachen Menge, also von 0,5334 g, von der die Hälfte gleich 0,2667 g Ammoniakstickstoff und 0,2667 g organischer Stickstoff waren, nur 16,2–16,4 g. Die Hefeernte war also trotz der Anwendung der dreifachen Menge Stickstoff 14% kleiner als bei der einfachen Stickstoffkonzentration.

Diese Verringerung der Hefeernte ist allein auf den Ersatz der Hälfte des Ge-

samtstickstoffs durch Ammoniakstickstoff, also auf die von den Verfassern angewendete Arbeitsregel zurückzuführen. Denn bei einem Gehalt der Nährlösung von 0,5334 g Gesamtstickstoff in Form von organischem Stickstoff betrug die Hefeernte nach Abschnitt I, Seite 43 (l. c.), 18,8 g je Liter, war also ebenso hoch, wie bei der einfachen, günstigsten Stickstoffkonzentration.

Auch die Behauptung der Verfasser, daß der Stickstoffgehalt der Hefeernte sich nicht ändert, wenn der lösliche organische Stickstoff zur Hälfte durch Ammoniakstickstoff ersetzt wird, trifft für die Arbeit mit der dreifachen Stickstoffkonzentration nicht zu; denn bei Anwendung dieser dreifachen Menge in Form von organischem Stickstoff war der Stickstoffgehalt der Hefeernte ungefähr 6,5 % in der Trockenmasse, beim Ersatz der Hälfte durch Ammoniakstickstoff aber 8,2% oder 26% höher.

Diese der Abhandlung von Wohl und Scherdel entnommenen Zahlen dürften als Beweis für den Irrtum der Verfasser bereits genügen. Um diesen aber ganz sicher festzustellen, habe ich Versuche nach der Wohlschen Arbeitsregel für die praktisch allein in Betracht kommende dreifache Stickstoffkonzentration in der gleichen Weise ausgeführt, wie die Verfasser sie für die einfache gemacht haben, um das nachzuholen, was jene versäumt haben.



—— Kurven für die dreifache Stickstoff-Konzentration.

----- Kurven nach Wohl für die optimale Konzentration.

Die Versuche wurden von Dr. Fieguth und Frl. Gropengießer durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle und den Kurven zusammengestellt. In den Diagrammen sind die gestrichelten Kurven die von Wohl für die einfache Konzentration gefundenen; die ausgezogenen Kurven sind nach den jetzt für die dreifache Konzentration gefundenen Zahlen gezeichnet.

¹⁾ Siehe meine Arbeiten über die Assimilierbarkeit, Ztschr. angew. Chem. 1926, Seite 443 und Seite 880, und Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926, Seite 349.

²⁾ Ztschr. Zuckerind. 1907, S. 480.

Ver- such Nr.	Ammon- stick- stoff %	Hefeernte		Eigenschaften der Hefen				Aussaat Hefe N- Gehalt %
		abzögl. der Aussaat g je Liter	weniger g gen Versuch Nr. 1 %	N-Gehalt in der Trocken- masse %	Trieb- kraft Min.	Haltbarkeit bei 35° nach Std.		
1	0	19,56	—	6,74	67	72	fest	9,04
2	10	18,92	3,3	6,98	64	72	"	9,15
3	20	15,98	18,3	7,66	75	24	weich	9,10
4	30	15,88	18,8	8,60	76	48	"	9,15
5	40	14,36	26,5	8,13	72	24	"	9,10
6	50	17,85	8,8	8,81	59	72	fest	9,03
7	60	17,02	12,9	8,86	59	24	weich	8,92
8	70	16,30	16,6	9,15	62	72	fest	8,95
9	80	16,82	13,9	8,95	51	72	"	8,92
10	90	17,40	11,5	8,88	51	72	"	8,95
11	100	12,89	34,0	9,58	56	72	"	8,78

Aus der Tafel und noch deutlicher aus den Kurven ist zu ersehen, daß die von Wohl für die Herstellung von Hefe aufgestellte Arbeitsregel nur für die optimale Stickstoffkonzentration gilt. Bei Anwendung der dreifachen Konzentration sind die Hefeernten (mit 75% Wassergehalt) bei Ersatz des Malzkeimstickstoffs durch Ammoniakstickstoff stets geringer, am geringsten gerade bei den Prozentsätzen, bei denen nach Wohl für die einfache Konzentration der wirksamste Erfolg des Ersatzes eintritt, nämlich zwischen 10–50%. Die Verringerung der Hefeernte erreicht bei 40% Ersatz eine Höhe von 26,5%, die nur noch bei Verwendung von rein anorganischer Stickstoffnahrung überschritten wird.

Aber auch die Qualität ändert sich bei Verwendung der dreifachen Stickstoffkonzentration ganz anders wie bei der einfachen. Der Stickstoffgehalt bleibt bis zu 50% Ersatz nicht gleich dem bei Verwendung von reinem Malzkeimstickstoff, sondern steigt mit der Größe des Ersatzes durch Ammoniakstickstoff an, so daß er bei 50% Ersatz bereits 8,8% in der Trockenmasse erreicht hat, ein Gehalt, der sich bei weiterem Ersatz kaum mehr ändert.

Ganz besonders ist dann noch auf die Höhe der Triebkraft und auf die Haltbarkeit der Hefeernten hinzuweisen. Die Triebkraft (umgerechnet auf Hefe mit

73% Wassergehalt) bleibt bei Verwendung der dreifachen Stickstoffkonzentration nicht die gleiche, sondern wird gerade bei dem Ersatz von 20–40%, also bei den Sätzen, die nach der Wohlschen Regel zu bevorzugen sind, viel schlechter. Noch auffallender ist die schlechte Haltbarkeit bei 20–40% Ersatz. Um ganz sicher zu gehen, sind die Versuche mit 0–50% Ersatz doppelt ausgeführt worden und haben dabei innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gleiche Zahlen ergeben.

Meine Versuche beweisen also, daß die von Wohl aufgestellte Arbeitsregel für den praktischen Betrieb der Hefeherstellung nicht brauchbar ist, weil dabei die Hefeernten so stark vermindert werden, daß ein wirtschaftlicher Betrieb ausgeschlossen ist, und auch die Eigenschaften der Hefe derart beeinflußt werden, daß sie nur eine minderwertige Bäckereihefe ist. Damit ist auch die Erklärung für die Feststellung der Versuchsanstalt für die Hefindustrie in der Festschrift des Institutes für Gärungsgewerbe vom Jahre 1924 (Seite 113 und 114) gegeben, daß die nach Umstellung der Hefefabriken auf die neuen Rohstoffe (Melasse und Ammoniaksalze) bis 1924 hergestellten Hefen den früher gewohnten Qualitätsansprüchen nicht genügten, weil zu weitgehende Sparsamkeit mit organischem Stickstoff (also Ersatz dieses durch Ammoniakstickstoff nach der Arbeitsregel von Wohl) getrieben wurde. Seit 1924 hat der Wettbewerb die Hefefabriken gezwungen, allmählich bessere Hefen herzustellen. Sie haben ihre Betriebe daher wieder auf Arbeitsweisen umgestellt, die auf den Forschungen der Vorkriegszeit, insbesondere auf denen von Hennberg, beruhen. Die Grundlage für den Stickstoffgehalt der Nährlösungen und für die Ernährung der Hefe bildet zur Zeit in den meisten Fällen wieder eine ausreichende Menge von organischer Stickstoffnahrung, der dann mehr oder weniger Ammoniakstickstoff zu dem Zwecke zugegeben wird, den Eiweißgehalt und die Eigenschaften der Hefen entsprechend den Anforderungen, die von den Verbrauchern gestellt werden, zu regeln. [A. 117.]

Die Ermittlung des Fuselölgehaltes in fuselölreichen alkoholischen Flüssigkeiten (Lutterproben).

Von Dr. W. KILP und B. LAMPE.
(Institut für Gärungsgewerbe, Berlin.)
(Eingeg. 22. August 1928.)

Die von Röse zur quantitativen Bestimmung des Fuselöls ausgearbeitete Methode war ursprünglich nur für fuselölarme Brantweine bzw. Sprite gedacht. Auch war die für die Bestimmung besonders konstruierte Bürette in ihren Ausmaßen nur für solche Flüssigkeiten zugeschnitten. Für die genaue Bestimmung des Fuselöls ist die Röse methode neben anderen Methoden, die sich weniger eingebürgert haben, als die geeignetste befunden und infolgedessen amtlich vorgeschrieben worden¹⁾.

Die Röse methode beruht darauf, daß fuselölhaltiger Spiritus, wenn man ihn mit Chloroform ausschüttelt, eine stärkere Raumzunahme des Chloroforms bewirkt als fuselölfreier Brantwein oder Spiritus.

Mitunter ist nun der Chemiker vor die Aufgabe gestellt, fuselölreichere Flüssigkeiten zu untersuchen, die wegen ihres höheren Fuselölgehaltes beim Verdünnen mit Wasser beim Einstellen auf 24,68 Gew.-% = 30 Vol.-%, wie

dies für die Röse bestimmung nötig ist, Abscheidungen von Öl geben. Dieser Fall ist z. B. gegeben, wenn es sich darum handelt, bei Apparaten für hochprozentigen Spiritus die Zusammensetzung der einzelnen Lutterböden in bezug auf ihren Fuselölgehalt zu prüfen. Hierfür mußte die vorhandene Röse methode zweckentsprechend umgeändert werden. Die nachstehend beschriebene Modifikation ist auch auf die Fälle anwendbar, in denen zwar durch Wasserzusatz keine Ölabscheidung eintritt, jedoch der Fuselölgehalt des Brantweins bzw. Lutterbodens so hoch ist, daß die Volumenzunahme des Chloroforms größer ist als die für die Ablesung vorgesehene Teilung der Schüttelbürette, selbst bei Anwendung der für solche Zwecke bestimmten geräumigeren Bürette. Wir haben daher die Methode folgendermaßen abgeändert:

Im Gegensatz zu der ursprünglichen Vorschrift wird bei fuselölreicheren Proben nicht direkt die Flüssigkeit durch Wasserzugabe auf 24,68 Gew.-% gebracht, sondern man geht von einem bestimmten Volumen aus. So werden je nach ungefähr zu erwartendem Fuselöl-

¹⁾ „Technische Bestimmungen“ zu den Ausführungsbestimmungen zum Gesetz über das Brantweinmonopol vom 8. April 1922, Maerker - Delbrück, Handbuch der Spiritusfabrikation, 9. Auflage.