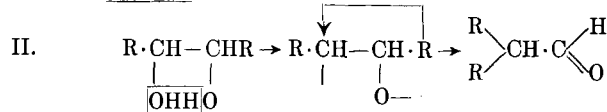
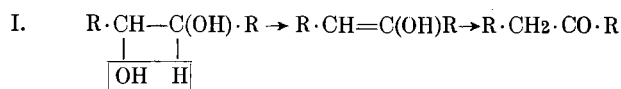
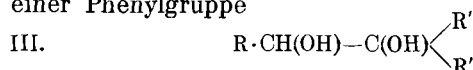


die Hydrobenzoin- und die Semipinakolinumlagerung, haben M. Tiffeneau, A. Orehow und J. Lévy⁶⁹⁾ eingehend durchgeprüft. Die Dehydratation substituierter Glykole kann allgemein im Sinne folgender Schemata verlaufen:



Bei der Vinyldehydratation, die in der aliphatischen Reihe die Regel ist, entsteht ohne Umlagerung ein Keton, bei der Pinakolindehydratation II unter Hydrobenzoinumlagerung ein Aldehyd⁷⁰⁾. Für das Zustandekommen der Semipinakolinumlagerung ist das Vorhandensein einer Phenylgruppe



⁶⁹⁾ Chem. Reviews 182, 67; Chem. Ztrbl. 26, I, 1984; Bull. Soc. chim. France 33, 1832; Chem. Ztrbl. 24, I, 1515.

⁷⁰⁾ Bull. Soc. chim. France 37, 1410; 39, 67; Chem. Ztrbl. 26, I, 1165, 2684.

Über die Ernährung von Preßhefe mit anorganischen Ammoniumverbindungen.

Dr.-Ing. Werner Stach.

Als man in der Hefefabrikation daranging, in den Nährflüssigkeiten den organisch gebundenen Stickstoff durch anorganisch gebundenen Stickstoff zu ersetzen, tauchte die Frage auf, ob dieser Ersatz für die Hefe nicht von schlechtem Einfluß ist. Man hatte zuerst das Empfinden, daß organisch gebundener Stickstoff, also in Form von Eiweiß und seinen Abbauprodukten in den Maischen, für die Hefe wesentlich bekömmlicher sein müßte, und man konnte sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die anorganische Bindung des Stickstoffs an die schädliche Schwefelsäure doch für die Hefe unvorteilhaft ist. Man dachte dabei wohl auch an die Säuerung des Ackerbodens, wenn man ihn längere Zeit mit Ammoniumsulfat künstlich düngt.

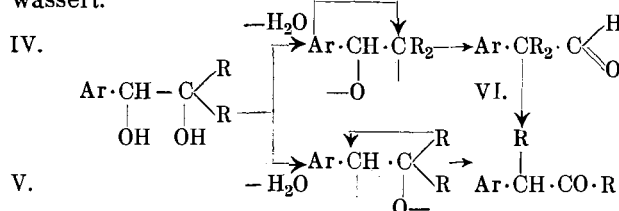
Die praktischen Versuche jedoch zeigten, daß man in der Lufthefefabrikation einen Teil des organischen Stickstoffs ohne Bedenken durch anorganisch gebundenen Stickstoff (Ammoniumsulfat und Ammoniak) ersetzen kann. Vergleicht man in diesem Zusammenhang wieder die Verhältnisse in der Landwirtschaft, so konnte dies eigentlich nicht wundernehmen. Denn der Mehrzahl aller Pflanzen steht der Stickstoff nur in Form des Nitrates zur Verfügung, und es bedarf erst der reduktiven Überführung in die Ammoniumverbindung, um den Stickstoff überhaupt assimilationsfähig zu machen. Die Pflanze kann also auch den direkt nicht zu verwendenden Stickstoff für die Ernährung geeignet machen.

Die praktischen Erfahrungen über die Verwendung von Ammoniumverbindungen zur Ernährung der Hefe ohne Schädigung ihrerseits sind dann auch durch wissenschaftliche Arbeiten von Wohl und Scherdel¹⁾ ergänzt. In Lüftungsversuchen konnten sie feststellen, daß man den Stickstoff des Malzkeimauszuges bis zu 50% durch Ammoniumstickstoff ersetzen kann. Dabei soll weder die Hefeausschüttung leiden, noch ihr Stickstoffgehalt sich ändern.

In einer vorjährigen Veröffentlichung bezweifelt nun Herr H. Claassen²⁾ diese Ergebnisse und erklärt, daß den Versuchen von Wohl und Scherdel die richtige Grundlage fehlt. Somit ist das Stickstoffersatzproblem wieder akut geworden.

Wohl und Scherdel arbeiteten nämlich so, daß sie, wenn der Stickstoff des Malzkeimauszuges z. B. zu 50% durch anorganischen Stickstoff ersetzt werden sollte, auch 50% des im Auszug gelösten Stickstoffs in Rechnung setzten. Nach den Untersuchungen von Claassen³⁾ ist dies jedoch falsch, da nicht aller gelöster Stickstoff assimilationsfähig ist. Weiter macht Claassen die Einwendung, daß die Arbeiten von

an der CH(OH)-Gruppe in III notwendige Bedingung, und zwar werden Aryldialkylglykole mit verdünnter Schwefelsäure nach IV (Semipinakolinumlagerung) entwässert.



Phenyl- und Anisylbenzylglykol werden von Schwefelsäure jeder Konzentration nach V umgewandelt, denn ein intermediär nach IV gebildeter Aldehyd könnte nur durch konzentrierte Säure zum Keton umgelagert werden. Phenyl-methyl-äthyl-glykol wird von konzentrierter Schwefelsäure nur nach V unter Platzwechsel der Äthylgruppe zu 3-Phenyl-pentan-2-on, von verdünnter Säure nur nach IV zu Phenyl-äthyl-propanal dehydratisiert. Da der Aldehyd nur durch konzentrierte Schwefelsäure nach VI zum Keton isomerisiert wird, so muß das mit verdünnter Schwefelsäure gebildete Keton direkt nach V aus dem Glykol entstanden sein.

(Fortsetzung folgt)

Wohl und Scherdel auf die Praxis nicht direkt übertragbar sind, weil man hier mit einer wesentlich höheren Stickstoffkonzentration als in den Wohlschen Versuchen arbeitet und dann die Hefe in erster Linie den Ammonstickstoff bevorzugt.

Aus diesen Gründen sah sich Claassen veranlaßt, die Versuche zu wiederholen und ihnen die dreifache Stickstoffkonzentration zugrunde zu legen. In der Zeitschrift für angewandte Chemie 41, 1161 [1928] führt er seine Ergebnisse an, und er will bewiesen haben, daß die Wohlsche Arbeitsregel, ohne Gefahr 10–50% des organischen Stickstoffs ersetzen zu können, nur für eine gewisse Stickstoffkonzentration gilt. Bei der Arbeit mit der erhöhten Konzentration jedoch soll nach seinen Versuchen die Hefeernte um 26,5% zurückgehen, wenn man z. B. 40% organischen Stickstoff durch Ammoniumverbindungen ersetzt. Auch die Qualität, Haltbarkeit und Triebkraft sollen dabei nachlassen und der Stickstoffgehalt in der Erntehefe zunehmen. Damit will Claassen bewiesen haben, „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.“ So drückt sich Herr Claassen wörtlich aus.

Bei der Bedeutung dieser Tatsache ist es unbedingt erforderlich, die Analysen und Ergebnisse von Claassen einer genauen Betrachtung zu unterziehen.

Die zweite vertikale Reihe gibt dabei an, wieviel Prozent des organischen Stickstoffs in den einzelnen Versuchen durch Ammoniumstickstoff ersetzt wurden. Die nächste Rubrik zeigt, wie durch den Ersatz der Stickstoffgehalt der Erntehefe langsam, aber stetig ansteigt und bei 100% das Maximum erreicht. Dieses Ergebnis ist möglich und soll nicht angefochten werden. Es zeigt zugleich, wie der Einfluß des Stickstoffersatzes schon bei 10, 20 und 30% deutlich ist und wie sich dieser Einfluß in steigendem Maße geltend macht, je mehr organischer Stickstoff ersetzt wird.

Eigenartigerweise soll dieses Prinzip für die Triebkraft und Haltbarkeit der Erntehefe nicht mehr zutreffen.

Während die Hefe bei 0 und 10% anorganischem Stickstoff eine Triebkraft von 67 bzw. 64 Minuten aufweist, wird sie bei 20–40% deutlich schlechter und steigt bis auf 76 Minuten. Daraus muß man also schließen, daß entweder die Ammoniumverbindungen ungeeignet sind oder die Verminderung an organischem Stickstoff schädlich ist. Jedenfalls müßte sich dieser deutlich schädliche Einfluß des Stickstoffersatzes bei weiterer Steigerung bis auf 60, 80 und 100% noch deutlicher

oder mindestens ebenso stark bemerkbar machen, und es ist wohl unerklärlich, wie die Triebkraft sich sogar verbessert. Bei 80 und 100% Ersatz soll die Hefe sogar die hervorragende Triebkraft von nur 51 Minuten haben. Ich glaube daher, daß ein Fehler irgendwelcher Art vorliegt.

Dasselbe scheint für die Haltbarkeit der Erntehefen zu gelten. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, soll schon bei Verwendung von 20% anorganischem Stickstoff die Haltbarkeit der Hefe von 72 auf 24 Stunden (bei 35°) heruntergehen. Bei 30, 40 und 60% Ersatz wird nach Claassen die Hefe ebenfalls schlecht. Bei gesteigertem Ersatz wird seine Hefe jedoch wieder gut und erreicht die Haltbarkeit von 72 Stunden. Demnach wäre ein geringer Zusatz schädlich, während ein höherer für die Haltbarkeit einflußlos und für die Backzeit sogar nützlich ist!!!

Wodurch diese Unmöglichkeiten bedingt sind, kann natürlich nicht ohne weiteres gesagt werden. Es scheint jedoch möglich zu sein, daß eine falsche Verwendung der Ausgangshefe (Stellhefe) die Ursache hierfür sein wird. Aus den Angaben von Claassen, betreffend Stickstoff der Stellhefe, ist nämlich ersichtlich, daß für jeden Gärversuch eine andere Stellhefe verwendet wurde. Da nun ohne weiteres klar ist, daß man Stellhefen nie qualitativ gleichwertig heranzüchten kann und weiterhin die Erntehefe stark durch die Stellhefe beeinflusst wird, so ist es auch unbedingt erforderlich, für alle zu vergleichenden Gärversuche dieselbe Stellhefe zu verwenden. Vielleicht sind durch Nichtbeachtung dieser Forderung die unwahrscheinlichen Ergebnisse von Claassen zu erklären.

Literatur:

¹⁾ Wohl und Scherdel, Ztschr. angew. Chem. 35, 41 [1921].

²⁾ Claassen, Versuche über den Ersatz der Malzkeime in der Luftheferfabrikation durch Ammoniakverbindungen. Ztschr. angew. Chem. 41, 1161 [1928].

³⁾ Claassen, Ztschr. angew. Chem. 39, 443, 880 [1926]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1926, S. 349.

Entgegnung.

Die Ausführungen von Dr. Stach beruhen auf Mißverständnissen und irrtümlichen Auffassungen; sie lassen sich in kurzen Sätzen widerlegen und richtigstellen.

1. Den Pflanzen steht bei der heute üblichen Düngung zunächst mehr Ammoniak als Nitrat zur Verfügung. Das Ammoniak wird dann zum größten Teil durch Bodenbakterien in Nitrate übergeführt. Diese werden von den Pflanzen leichter und schneller aufgenommen und assimiliert als Ammoniak.

2. Stach bestreitet nicht, daß die Hefeernte bei alleiniger Verwendung von organischem Stickstoff am größten ist und beim Ersatz dieses Stickstoffs durch Ammoniakstickstoff auch

in den Grenzen 10–50% vom Gesamtstickstoff erheblich kleiner wird, wenn man nach den Vorschriften von Wohl und Scherdel und mit der dreifachen Stickstoffkonzentration arbeitet. Dieser Nachweis war aber der Hauptzweck der Versuche, und er allein genügt als Beweis, daß die von Wohl aufgestellte Arbeitsregel für den praktischen Betrieb nicht brauchbar ist. Dies um so mehr, als Wohl und Scherdel diese Tatsache ebenfalls durch Versuche nachgewiesen haben.

3. Stach bleibt für die Behauptung, daß ein schädlicher Einfluß des Ersatzes von organischem Stickstoff durch Ammoniakstickstoff auf die Triebkraft der Hefe innerhalb der Grenzen 10–50% sich noch deutlicher bei stärkerem Ersatz bemerkbar machen müsse, den Beweis schuldig. Meine Versuche beweisen gerade das Gegenteil; zur Widerlegung hätte Stach eigene Versuche ausführen, zum mindesten aber Belege für seine Behauptung aus der Literatur beibringen müssen. Das gilt auch für seine Behauptungen betreffend Haltbarkeit der Hefe.

4. Stach behauptet, daß meine Befunde über die Eigenschaften der Hefen unmöglich seien und glaubt, daß nur falsche Verwendung der Stellhefe die Ursache sei. Was er als Beweis dafür anführt, ist irrig. Die Stellhefen einer richtig geleiteten Hefefabrik sind immer so gleichartig, daß sie in der Betriebswürze dauernd fast gleiche Ernten an Versandhefe von sehr gleichmäßigen Eigenschaften erzeugen, also ebenso auch bei Versuchen wirken. Außerdem sind, wie aus der Tafel ersichtlich ist, bei den Versuchspaaren 2 und 4, 3 und 5, 7 und 9, 8 und 10 die beiden Versuche gleichzeitig nebeneinander und mit Stellhefe derselben Züchtung ausgeführt worden.

Im übrigen haben Wohl und Scherdel bei ihren grundlegenden Versuchen ebenfalls verschiedene Stellhefen mit verschiedenem Stickstoffgehalt verwendet, wie es ja auch bei solchen viel Zeit und Arbeit in Anspruch nehmenden Versuchen nicht zu vermeiden ist.

5. Die Beanstandungen meiner Versuchsergebnisse durch Stach beruhen, wie mir scheint, hauptsächlich auf einer Verwechslung der Begriffe „Stickstoffersatz“ und „Stickstoffzusatz“. Ersatz des organischen Stickstoffs durch Ammoniakstickstoff liegt nur vor, wenn man die für die Züchtung der Hefeernte nötige Menge Stickstoff in Form einer Mischung von organischem Stickstoff mit Ammoniakstickstoff nimmt. Zusatz von Ammoniakstickstoff ist dagegen die Zugabe dieses Stickstoffs zu einer Nährlösung, die bereits die gesamte nötige Menge assimilierbaren Stickstoffs in Form organischen Stickstoffs enthält, also eine Menge von organischem Stickstoff, die gleich der beim Ersatz angewendeten Menge von gemischter Stickstoffnahrung ist. Hefezüchtungen mit Zusatz von Ammoniak beruhen auf einer von Henneberg im Jahre 1910 in einer Anzahl lehrreicher und grundlegender Versuche angegebenen Arbeitsweise, solche mit Ersatz machen die Arbeitsregel von Wohl und Scherdel aus.

Dr. H. Claassen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

Berlin-Dahlem, 1. Juli 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. Freundlich.

Hans Laser: „Versuche über Radiumwirkung auf Gewebewachstum in vitro.“

Das bisherige Ergebnis der Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Zellen der Gewebekulturen auf Bestrahlung mit einer Wachstumshemmung reagieren, die schon bei geringen Dosen deutlich meßbar ist. Nicht alle Dosen haben den gleichen Effekt, die Wachstumshemmung richtet sich nach der Polyferationsgeschwindigkeit der Kulturen. Für eine bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit der Kulturen ist die Latenz für alle wirksamen Dosen gleich. Die untersuchten Carcinom- und Sarkomzellen haben sich nicht als absolut strahlungsempfindlicher erwiesen als die normalen Zellen.

Prof. Hahn betont im Anschluß daran, daß im Prinzip die Wirkung jeder Bestrahlung, seien es Röntgenstrahlen, seien es α -Strahlen, β - oder γ -Strahlen, die gleiche sei, nur quantitativ unterscheiden sich die Wirkungen, die immer auf der Absorption von Elektronen beruhen, die ionisierend wirken. Die Wirkung der Strahlen ist proportional der absorbierten Menge und ihrer Ionisierungssstärke. —

Kaiser Wilhelm-Institut für Silicafforschung.

Gläser mit seltenen Erden.

Prof. Dr. Weidert vom Kaiser Wilhelm-Institut für Silicafforschung, Leiter des Laboratoriums für technische Optik an der Technischen Hochschule in Berlin, hatte eine Anzahl technischer Berichtersteller in sein Laboratorium geladen, um ihnen einen Überblick über seine neuen Arbeiten auf dem Gebiete der Glasforschung zu geben. Er behandelte zunächst die Stellung der seltenen Erden im periodischen System der Elemente und ihre Gewinnung aus dem Monazitsand durch fraktionierte Kristallisation. Die erste Anwendung der seltenen Erden war bekanntlich die zur Herstellung von Gasglühstrümpfen. Heute sind eine ganze Reihe neuer Anwendungsgebiete erschlossen, so die Gewinnung von Mesothorium, die Herstellung des sogenannten Auermetalls für Feuerzeuge und neuerdings bei der Glasfabrikation. Hier kommen Neodym und Praseodym in Frage. Lange Zeit waren diese beiden Elemente so untrennbar, daß man ein Gemisch derselben als Didym benannte. 1 g Neodym oder Praseodym kostete vor dem Kriege 20,— RM., heute ist der Preis ganz erheblich niedriger. Didymgläser wurden schon im Kriege zur optischen Geheimtelegraphie benutzt. Gläser mit Cer verwendet man als Brillengläser zur Fernhaltung der ultravioletten Strahlen, Zirkon zur Herstellung von getrübbten Opalgläsern. Neodymglass ist besonders geeignet, durch seine Vorschaltung vor Queck-