

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 16.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,  
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I (bei Ernst Keils Nachf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

O. Mohr, Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1904 609.

O. Schott: Über eine neue Ultraviolett-Quecksilberlampe (Uviolet-Lampe) 615.

M. Wendriner: Die Bestimmung des Schmelzpunkts von Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen 622.

Tentelewsche chem. Fabrik: Zur Geschichte der Schwefelsäure-Fabrikation mit einer Erwiderung der Badischen Anilin- und Soda-fabrik 625.

## Referate:

Pharmazeutische Chemie 626: — Elektrochemie 629; — Apparate und Maschinen 629; — Firnis, Lacke, Harze 631; — Ätherische Öle und Riechstoffe 631; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 632.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Marktbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie über das IV. Quartal 1904 und das I. Quartal 1905 632; — Neu-York; — Kaffeekonsum in den Vereinigten Staaten 633; — Handelsnotizen 634; — Personalnotizen; — Neue Bücher 635; — Bücherbesprechungen 636; — Patentlisten 637.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hannover: R. Heinz: Über Darstellung reiner Mineralsäuren im technischen Großbetrieb 639; — Rhein.-Westf. Bezirksverein: Prof. Dr. Brockmann: Über Steinkohlen; — Bezirksverein Neu-York 640.

Hauptversammlung 1905 640.

## Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1904.

Von O. Mohr.

(Schluß von S. 573.)

## IV. Gärungsorganismen und Gärungsvorgang.

Ganz außerordentlich zahlreich sind die im Berichtsjahr erschienenen Arbeiten über Gärungsorganismen, und deren Tätigkeit, in größerer Zahl beschäftigen sich diese Arbeiten mit den Enzymen dieser Organismen, so daß es unmöglich ist, in einer gedrängten Übersicht wie der vorliegenden alle diese Arbeiten auch nur aufzuführen. Zunächst die wichtigsten Arbeiten über die Gärungsorganismen selbst. Die Lebensdauereiniger Kulturheferassen (Frohberg, Saaz, Rasse II und Rasse XII) in feuchtem Zustande hängt nach W. Henneberg<sup>35)</sup> unter anderem ab von der Rasse, von der Lagerungstemperatur, von dem Zellindividuum — einige Zellen überleben die Hauptmenge längerer Zeit, von der lagernden Menge — bei größerer Menge rascheres Absterben —, vom Wassergehalt — ein nicht zu weit gehender Trockenheitsgrad wirkt günstig. Fehlender Sauerstoff beschleunigt das Absterben nicht. Gegen Austrocknen ist normale Hefe außerordentlich viel empfindlicher als wilde Hefe,

C. Bergsteiner<sup>36)</sup> empfiehlt daher im Verfolg eines Vorschlags von P. Lindner, diese Eigenschaft zum Nachweis infizierender wilder Hefe in Kulturhefe zu benutzen, die zu untersuchende Hefenprobe in einer Petrischale auszubreiten, mit ausgeglühtem, gepulvertem Chlорcalcium zu bestreuen und nach halbstündigem Stehen im Exsikkator die Masse in Wasser zu lösen und Kulturversuche in steriler Würze anzustellen. Trotz dieser Empfindlichkeit gegen Austrocknen kann auch Kulturhefe unter geeigneten Bedingungen in trocknem Zustand außerordentlich langlebig sein. Will<sup>37)</sup> hat seine früheren Arbeiten über dieses Thema fortgesetzt und dabei gefunden, daß untergärtige Bierhefe weniger empfindlich ist wie obergärtige, erstere enthielt in einer Holzkohlenkonserve noch nach 13 Jahren lebensfähige Zellen. Auch Will kann feststellen, daß wilde Hefen die resistentesten sind, von einer solchen fand er nach 17 $\frac{1}{4}$  Jahren noch lebende Zellen. Die Natur des Konservierungsmittels spielt eine große Rolle. Holzkohle wirkte besonders günstig, viel weniger Gips und Kieselgur. Da sich die Bausche Meliboseprobe zur Unterscheidung von Ober- und Unterhefe als nicht absolut sicher erwiesen hat, schlägt P. Lindner<sup>38)</sup> vor, in der Preßhefefabrikation einen einheit-

<sup>35)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. 21, 298, 307.

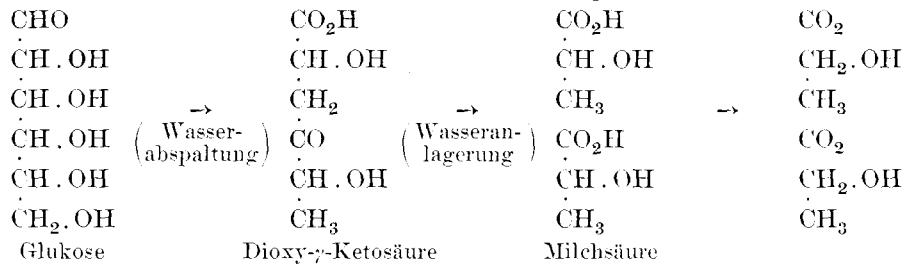
<sup>36)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 21, 8.

<sup>37)</sup> Z. ges. Brauwesen 27, 269.

<sup>38)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 21, 237.

lichen Hefetypus einzuführen, und zwar, wie es bereits fast durchgängig der Fall ist, Hefen, die sparrige Sproßverbände zeigen. Die chemische Untersuchung der Preßhefe auf Verfälschungen mit Bierhefe ist dann durch die biologische zu ersetzen, in Tröpfchenkulturen ist die Einheitlichkeit der Wuchsformen zu prüfen. E. Buchner und S. Mischlerlich<sup>39)</sup> empfehlen zur Gewinnung einer glykogenfreien Hefe, die zum Nachweis von Zucker im diabetischen Harn Verwendung finden soll, auf Grund einer Beobachtung Hennberg's, das Glykogen durch Lagern der abgepreßten und gesiebten Hefe in dünner Schicht bei 35—40° zum Verschwinden zu bringen. Zur Gewinnung von Bieren mit typisch englischem Charakter ist nach N. H. Causse<sup>40)</sup> die Tätigkeit eines zur Torulagruppe gehörigen Sproßpilzes nötig, den Verf. isoliert und mit dem Namen Brettanomyces belegt hat. Dieser ruft in dem mit gewöhnlicher Hefe vergorenen Bier eine langsame Nachgärung hervor, dabei die charakteristischen Geruchs- und Geschmacksstoffe gelagerter englischer Biere entwickelnd. Wichtige Mitteilungen über die Rolle der Milchsäurebazillen bei der Gärung der Brennereimaischen verdanken wir W. Hennberg<sup>41)</sup>, welcher nachweist, daß eine ganze Reihe von Milchsäurebazillen außer Milchsäure auch flüchtige Säure, Essigsäure, zugleich aber noch Alkohol und Kohlensäure bildet, und daß diese Gärung die erwünschte Alkoholgärung durch Hefe ganz erheblich hemmt und schädigt. Zu diesen schädlichen Milchsäurepilzen gehören *Bacillus Hayducki*, *Buchneri*, *Saccharobacillus pastorianus* usw. Diejenigen Bazillen, welche weder alkoholische Gärung, noch Bildung flüchtiger Säuren verursachen, schaden der Hefe nicht, sie sind die in der Brennerei erwünschten Arten, die Kulturmilchsäurebazillen. Zu ihnen zählen *B. Beijerincki*, *Delbrücki*, *Leichmanni* und so fort.

P. R. Sollied<sup>42)</sup> hat den Einfluß des Alkohols auf die in verschiedenen Brauerei-



<sup>39)</sup> Z. physiol. Chem. **42**, 554.

<sup>40)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 370.

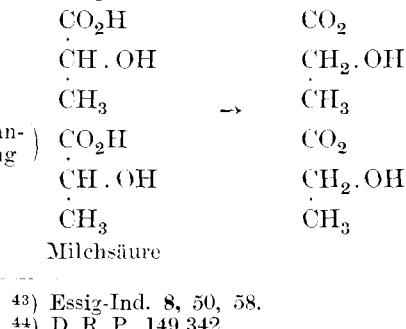
<sup>41)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **27**, 83.

<sup>42)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 3.

und Brennereimaterialien sich vorfindenden Organismen untersucht. Aus Darrmalz verhindert erst ein Alkoholgehalt von 15% die Entwicklung aller Bakterien, 10% genügten, um die Schimmelpilzentwicklung zu verhindern. Die säurebildenden Organismen wurden von 5% etwas, von 10% stark gehemmt; Pediokokken aus Darr- und Grünmalz zeigten sich noch 10% Alkohol gegenüber widerstandsfähig. Je konzentrierter die Brennereimaischen waren, um so weniger war die desinfizierende Wirkung des Alkohols zu beobachten.

Bei der Isolierung und Reinzucht von Essigbakterien, über die R o t h e n b a c h<sup>43)</sup> berichtet, bewähren sich besonders gut alkoholhaltige Gelatine- oder Agarnährböden. Zur Herstellung alkoholfreier vergorener Getränke verwenden O. M e i r i s c h und O. E b e r h a r d<sup>44)</sup> Pilze von der Gattung *Sachsia*, insbesondere *Sachsia suaveolens*, welche unter Entwicklung eines moselweinartigen Aromas zuckerhaltige Flüssigkeiten bei 15—20° in etwa 10 Tagen vergärt. Zur Erzielung eines genügend sauren Geschmacks können gleichzeitig Milchsäurebakterien mit verwendet werden. Bei auftretender Kohlensäureentwicklung, dem Zeichen beginnender alkoholischer Gärung, muß die Gärung unterbrochen werden.

Von Arbeiten über H e f e n e z y m e mögen folgende Erwähnung finden. Zunächst haben E. Buchner und J. Meissnerheim<sup>45)</sup> die wichtige Beobachtung gemacht, daß sich Milchsäure und Essigsäure unter den Produkten der zellenfreien Gärung finden, daß vor allem aber die Milchsäure auch wieder verschwinden kann. Es wird somit wahrscheinlich, daß die Milchsäure ein intermediäres Produkt der alkoholischen Gärung ist, ein spezifisches Enzym, das vielleicht mit dem der Milchsäurebazillen identisch ist, spaltet den Zucker zunächst vielleicht über eine Dioxyketosäure in Milchsäure, die dann durch ein weiteres Enzym in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird. Die Gärung würde dann so verlaufen:



<sup>43)</sup> Essig-Ind. **8**, 50, 58.

<sup>44)</sup> D. R. P. 149 342.

<sup>45)</sup> Berl. Berichte **37**, 417.

Über die Rolle der Essigsäure äußern sich Verf. noch nicht. Auch P. Mazé ist<sup>46)</sup> der Ansicht, daß die Zymase aus zwei Enzymen besteht, einem milchsäurebildenden und einem milchsäurespaltenden. E. Buehner und J. Meissenheimer<sup>47)</sup> haben ferner aus Monilia und einer Mazunhefe Preßsaft und Acetondauerpräparate hergestellt und dieselben auf Gär- und Inversionsvermögen geprüft. Die Moniliapräparate haben nur kräftig invertierende Wirkung Rohrzucker gegenüber, ohne erhebliches Gärvermögen; die gegen chemische und thermische Einflüsse ziemlich unempfindliche Invertase ist nicht diffusibel. Die Mazunpräparate hydrolyseren und vergären auch Laktose, so daß in ihnen außer Zymase auch eine Laktase anzunehmen ist. Auch Lang<sup>48)</sup> hat seine Arbeiten über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Zymasebildung in der Hefe fortgesetzt. Er zeigt, daß dieselbe erheblich gesteigert werden kann durch die meisten stickstoffhaltigen Verbindungen, durch Kalium- und Ammoniumphosphate, durch Schrot aus Körnerfrüchten oder dem daraus gewonnenen Malz, durch Backmehle, Malzmehle usw. Rohrzucker ist nur von geringer Wirkung. Wird Hefe mit verschiedenem Zymasegehalt als Anstellhefe bei der Lufthegefefabrikation verwendet, so gewinnt man, unabhängig vom Zymasegehalt dieser Anstellhefe stets zymasearme oder -freie Hefe, dagegen ist die Hefeausbeute aus zymasereicher Hefe eine größere. Bei Gärversuchen mit Preßsaft aus obergäriger Hefe haben A. Harden und W. Young<sup>49)</sup> die Beobachtung gemacht, daß die Gärkraft desselben etwas geringer, der Anteil der Selbstgärung an der beobachteten Gesamtgärung größer wie bei Preßsaft aus Unterhefe ist; ebenso ist der Verlauf der Gärung schneller. In sehr ausführlicher Arbeit behandelt W. Henneberg<sup>50)</sup> den Einfluß verschiedener Temperaturen auf die Enzymtätigkeit, Lebensdauer, Haltbarkeit und Absterben von Kulturhefenrasen. Mit dem Gaswechsel der Acetondauerhefe, der auf kombinierte Wirkung der Zymase und der Oxydasen zurückzuführen ist, beschäftigt sich eine Arbeit von L. Tessenin<sup>51)</sup>. Der Gärungskoeffizient  $CO_2$  ist auf destilliertem Wasser, Glycerin,  $O_2$

Mannit, Laktose entsprechend eintretender Selbstgärung größer als 1. Durch Chininzusatz läßt sich diese und damit der Koeffizient herabdrücken. Naturgemäß sehr hoch ist der Koeffizient bei Glukose, Fruktose, Maltose und Saccharose, geringer bei Raffinose. Die Zuckerkonzentration scheint ohne Einfluß darauf zu sein. Der Sauerstoffverbrauch ist auf Oxydasentätigkeit zurückzuführen. A. Bauer<sup>52)</sup> hat vergleichende Studien über die hauptsächlichsten Hefenenzyme, Invertase, Maltase, Melibiase und Zymase angestellt. Von seinen Ergebnissen mögen nur die Beobachtungen Erwähnung finden, daß die Melibiase sich als recht widerstandsfähiges Enzym gezeigt hat, und daß gegen proteolytische Enzyme sich die Invertase als am resistenteren erwies, dann folgten Melibiase, Maltase, Zymase. Die große Widerstandsfähigkeit der Invertase ist vielleicht dadurch zu erklären, daß es den Anschein hat, als gehöre dieses Enzym nicht zu den Eiweißstoffen. B. Hafner<sup>53)</sup> hat festgestellt, daß das Enzym auch durch langdauernde Dialyse weder asche-, noch kohlehydratfrei zu erhalten ist. Gegen die Eiweißnatur spricht die Resistenz gegen proteolytische Enzyme und der Nichteintritt der Biuretreaktion. Nicht gerade sehr klar ist das Bild, welches die erschienenen Arbeiten über die oxydatischen und reduzierenden Hefenenzyme ergeben. Zunächst haben W. Jassaew und S. Kalliski<sup>54)</sup> in wässrigen Glycerinauszügen aus Hefe eine Oxydase gefunden, deren Wirkungen häufig durch eine Reduktase verdeckt wird, also im wesentlichen nur die Beobachtungen bestätigt, die Grüß<sup>55)</sup> bereits vor Jahren mit Hefepreßsaft machte. Dieses reduzierende Enzym, das vielleicht mit dem von N. Wender<sup>56)</sup> als Hefenkatalase beschriebenen, Wasserstoffsperoxyd spaltenden Enzym identisch ist, spielt nach Grüß<sup>57)</sup> eine erhebliche Rolle bei der Zuckerspaltung in der Hefe, je nach den äußeren Bedingungen alkoholbildend oder auch zur völligen Veratmung des Zuckers beitragend. Dann aber ist diese Hydrogenase vielleicht identisch mit Buehners Zymase, sicher ist sie derselbe Körper wie das Philothion Reye-Pailhaes. Die Hefenoxydase ist des Gegenenzym zu dieser Reduktase, indem sie den Wasserstoff oxydiert, den die Reduktase bildet. Zu den von Henneberg

<sup>46)</sup> Compt. r. d. l'Acad. d. sciences **138**, 1514.

<sup>47)</sup> Z. physiol. Chem. **40**, 167.

<sup>48)</sup> Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei 1904, 43.

<sup>49)</sup> Berl. Berichte **37**, 1052.

<sup>50)</sup> Z. Spiritus-Ind. **27**, 96 ff.

<sup>51)</sup> Centralbl. Bakt. u. Parasitenk. **12**, II, 205.

<sup>52)</sup> Z. Spiritus-Ind. **27**, 2 ff.

<sup>53)</sup> Z. physiol. Chem. **42**, 1.

<sup>54)</sup> Z. physiol. Chem. **42**, 132.

<sup>55)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **18**, 310, 318.

<sup>56)</sup> Chem.-Ztg. **28**, 300.

<sup>57)</sup> Z. ges. Brauwesen **27**, 686 ff.

und Wilke<sup>58)</sup> beobachteten Oxydasereaktionen bei hautbildenden Essigbakterien hat Rothenbach<sup>59)</sup> gefunden, daß die Blaufärbung der Guajaktinktur besonders leicht eintritt, wenn der bakterienhaltige Essig auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft wurde, so daß es sehr fraglich wird, ob der Eintritt der Guajakreaktion in diesem Fall eine Folge von Enzymwirkung ist. An bislang in Hefen noch nicht beobachteten Enzymen fand K. Shiga<sup>60)</sup> eine Arginase, welche aus Arginin Ornithin abspaltet, auf Guanidin aber ohne Einfluß ist. A. Herlitzka<sup>61)</sup> isolierte ein Nukleohiston mit glykolytischen Eigenschaften.

Wie bekannt, wird Hefe in größerem Maßstab auf sog. Pflanzenfleischextrakt verarbeitet, entsprechend dem Reichtum der Hefe an Nukleinen, sind diese Extrakte reich an Xanthinbasen. Nach K. Micko<sup>62)</sup> bildet in den meisten der Extrakte Adenin die Hauptmenge dieser Basen, dann folgen Guanin, Hypoxanthin und endlich Xanthin, nur im Extrakt Bios war Guanin in größerer Menge vorhanden wie Adenin. Als Mittel, um in animalischem Fleischextrakt Verfälschungen mit dem viel billigeren Hefenextrakt nachzuweisen, kann die Bestimmung des Hefegummis dienen, wodurch sich noch ein Zusatz von 10% Hefenextrakt nachweisen läßt. Nach M. Wintgen<sup>63)</sup> kann eine derartige Verfälschung auch auf Grund der Beobachtung geführt werden, daß bei Bestimmung der Albumosen durch Aussalzen mittels Zinksulfat die Filtrate bei reinen Fleischextrakten immer klar abliefen, während bei Hefenextrakten starke Trübungen auftraten.

Beachtung verdienen einige Arbeiten, die sich mit dem Verlauf der Gärung selbst und der Bildung der Gärungsnebenprodukte befassten. So haben Lindet und Marsais<sup>64)</sup> das Verhältnis Alkohol-Kohlensäure während der verschiedenen Stadien der Gärung und bei verschiedenen Gärungsbedingungen (verschiedenen Temperaturen, verschiedener Acidität der Zuckerlösungen) untersucht. Sie fanden zu Beginn dieses Verhältnis unter allen Versuchsbedingungen größer wie 1, es überwiegt also anfänglich die Alkohol-

bildung, mit fortschreitender Gärung wird das Verhältnis immer kleiner und nähert sich immer mehr 1. Über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die industrielle Gärung haben H. Alliot und G. Gimel<sup>65)</sup> gearbeitet. Am stärksten bakterientötend, besonders den Buttersäure- und Milchsäurepilzen gegenüber, welche die Reinheit der Alkoholgärung am meisten bedrohen, war Wasserstoffsuperoxyd, aus wirtschaftlichen Gründen können aber technische Verwendung nur Chlorkalk oder Mangansuperoxyd finden. Diese Oxydationsmittel begünstigen aber zugleich die Sprossung der Hefe sehr stark, so daß eine Schmälerung der Alkoholausbeuten eintritt. Es empfiehlt sich daher, diese Mittel nur bei der Züchtung der Hefe in Anwendung zu bringen. Die Schwerwägigkeit mancher Kartoffelmaischen ist nach G. Heinzenmann<sup>66)</sup> nur eine scheinbare, da die unvergoren bleibenden Extraktanteile Stoffe sind, welche durch das Dämpfen in Lösung gegangen sind, die ihrer chemischen Natur nach aber überhaupt gar nicht gärfähig sind. Nach L. Natha<sup>67)</sup> beeinflussen die Metalle die alkoholische Gärung in recht verschiedener Weise. Als Gärflüssigkeiten wurden Apfelsaft und gehopfte Bierwürze verwendet, die Metalle wurden in Form dünner Bleche in die Flüssigkeiten eingetaucht. Obgleich der Apfelsaft größere Lösungskraft den Metallen gegenüber zeigte, blieb er klar, während in den Würzen Färbungen und Niederschläge eintraten. Gärungshemmend zeigten sich besonders Neusilber, Kupfer, Zink, Messing, Bronze und Eisen mit rauher Oberfläche, mittelstarke Hefengifte waren Zinn und Blei, indifferent oder nur schwach giftig waren poliertes Eisen, Silber, Gold, poliertes Zinn, Aluminium, Nickel.

Dem viel erörterten Problem der Entstehung der Fuselöle, besonders des Amylalkohols, gelten einige Arbeiten, die indessen auch noch keine definitive Lösung der strittigen Frage bringen, vielmehr zu recht verschiedenen Resultaten kommen. Nach B. Rayman und K. Kruis ist<sup>68)</sup> die Hefe der Amylalkoholfabrikant, die Bildung dieses Alkohols ist aber an die Gegenwart bestimmter Kohlehydrate gebunden. In reinen Rohrzuckerlösungen entsteht kein Amylalkohol, ebensowenig ist Fruktose zur Umwandlung in Amylalkohol geeignet, dagegen kann die Hefe aus Glukose und Kohle-

<sup>58)</sup> Essg-Ind. **6**, 213.

<sup>59)</sup> Essg-Ind. **9**, 10.

<sup>60)</sup> Z. physiol. Chem. **42**, 502.

<sup>61)</sup> Arch. ital. de biol. **39**, 416.

<sup>62)</sup> Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **7**, 257; **8**, 225.

<sup>63)</sup> Ar. d. Pharmacie **242**, 537.

<sup>64)</sup> Compt. r. d. l'Acad. d. sciences **139**, 1223.

<sup>65)</sup> Compt. r. d. l'Acad. d. sciences **138**, 911.

<sup>66)</sup> Z. Spiritus-Ind. **27**, 193.

<sup>67)</sup> Centralbl. Bakt. u. Parasitenk. **12**, II, 93.

<sup>68)</sup> Ber. d. K. Akad. d. Wissensch. Böhmiens 1903.

hydraten der Gerstenwürzen Fuselöle bilden. Demgegenüber möchte A. Bau<sup>69)</sup> die Bildung der höheren Alkohole und Fettsäuren in den Fuselölen auf enzymatische Spaltung der Kohlenstoffkette der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure und event. Reduktion der Spaltungsprodukte zu Alkoholen zurückführen. Einen dritten Standpunkt vertritt die dritte Arbeit über diese Frage. E m m e r l i n g<sup>70)</sup> ist der Meinung, daß die Hefen an der Fuselölbildung höchstens in ganz untergeordneter Weise beteiligt sind, daß dieselbe vielmehr auf Bakterientätigkeit zurückführen sei. Solche fuselbildende Bakterien finden sich außerordentlich weit verbreitet, z. B. fast stets auf den Kartoffelschalen, sie bilden, nur anaerob, ans Kohlehydraten, mit bestem Erfolg sogar auch aus unhydrolysiertem Stärke und Saccharose reichliche Mengen Fuselöl neben Wasserstoff und Kohlensäure.

W. Seifert und R. Reisch suchen Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, welche Faktoren für die Glycerinbildung bei der alkoholischen Gärung maßgebend sind. Vergleichende Glycerinbestimmungen während der verschiedenen Gärstadien zeigen, daß die stärkste Glycerinbildung mit der intensivsten Gärung und Hefenvermehrung zusammenfällt, mit fortschreitender Gärung wird sie immer geringer und nähert sich schließlich Null. Demgemäß betrachten Verf. das Glycerin als Hefestoffwechselprodukt, dessen Menge von der Lebensenergie und der Eigenart der Hefe abhängt. Reizstoffe für die Lebensenergie wie Zucker in entsprechender Konzentration, fördern daher auch die Glycerinbildung. J u n g - f l e i s c h<sup>72)</sup> hat durch fraktionierte Kristallisation der Chininsalze die inaktive Gärungsmilchsäure in die optisch aktiven Modifikationen zerlegt. Diese wandeln sich allmählich wieder in das Racemat um, besonders leicht die l-Milchsäure.

In den Abgasen von der Essiggärung in Essigbildnern haben R o t h e n b a c h und E b e r l e i n<sup>73)</sup> außer Alkohol und Essigsäure noch Aldehyd und sehr geringe Mengen eines außerordentlich angenehm riechenden Esters nachweisen können, der noch nicht näher untersucht werden konnte.

#### V. Gärungserzeugnisse:

B i e r , A l k o h o l , E s s i g .

Die namentlich für den Bau von Bierfiltern wichtige Frage, ob Metalle das Bier ungünstig beeinflussen können, wird in

einigen Arbeiten erörtert. So zeigt Schönfeld<sup>74)</sup>, daß das im allgemeinen für indifferent gehaltene Zinn für Bier das gefährlichste aller Metalle ist, indem es auch in reinster Form zur Entstehung von starken Trübungen Anlaß gibt. In einem Fall gab auch Eisen Trübung und zwar merkwürdigerweise bei einem Bier, das gegen Zinn etwas beständiger war. Auch D i n k l a g e<sup>75)</sup> konstatte die Empfindlichkeit der Biere gegen Zinn, und zwar sind nach seinen Beobachtungen die helleren Biere empfindlicher wie die dunklen. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten will C. S e l l e n s c h e i d<sup>76)</sup> beobachtet haben, daß Zinnfilter unbedenklich sind, daß vielmehr Zink und Blei am leichtesten zu Trübungen Anlaß geben, während auch versilbertes Rotgußmessing und Kupfer ohne Einfluß sind. Am leichtesten sollen junge und an Kohlensäure reiche Biere trüb werden. Die Schönfeldschen Beobachtungen werden weiter bestätigt durch H. S e y f f e r<sup>77)</sup>. Über eine andere Art Trübungen im Bier berichtet H. W i l l<sup>78)</sup>. Seine Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß die selten zu beobachtenden Harztrübungen nicht durch Hopfenharze verursacht werden, sondern durch Harztröpfchen aus dem Pech der Fässer. Das Harz läßt sich durch Abzentrifugieren isolieren, mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gibt es Violettfärbung.

Schaumhaltigkeit des Bieres hängt nach O. Mohr<sup>79)</sup> mit dem Gehalt des Bieres an kolloidalen, resp. feinstsuspendierten Bestandteilen des Bieres zusammen, so daß ein zu scharfes Filtrieren die Schaumhaltung ungünstig beeinflussen muß, eine Schlußfolgerung, die W. W i n d i s c h<sup>80)</sup> durch Beobachtungen in der Praxis bestätigt. Die Schaumhaltigkeit ist von Einfluß auf die Kohlensäurehaltung des Bieres, bezüglich dieser Eigenschaft spielt aber weiter die Viskosität des Bieres eine große Rolle. M o h r<sup>81)</sup> gibt genauere Daten über den Einfluß der Bierbestandteile auf die Viskosität, am stärksten wird dieselbe beeinflußt, und zwar im selben Sinne, durch Alkohol- und Dextrin gehalt. Der Einfluß der stickstoffhaltigen und der Aschebestandteile ist nur gering. Die Bestimmung der Viskosität in Alkohol-Wassermischungen kann man als alkoholometrische Methode verwenden. Zur

<sup>69)</sup> Z. Spiritus-Ind. **27**, 317.

<sup>70)</sup> Berl. Berichte **31**, 3525.

<sup>71)</sup> Centralbl. Bakt. u. Parasitenk. **12**, II, 574.

<sup>72)</sup> Compt. r. d. l'Acad. d. sciences **139**, 56, 203.

<sup>73)</sup> Essig-Ind. **9**, 10.

<sup>74)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 133, 209.

<sup>75)</sup> Z. ges. Brauwesen **21**, 209.

<sup>76)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 144.

<sup>77)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 398.

<sup>78)</sup> Z. ges. Brauwesen **21**, 29.

<sup>79)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 149.

<sup>80)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 197.

<sup>81)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 363.

Kohlensäurebestimmung im Flaschenbier gibt G. B o d e<sup>82)</sup> eine vereinfachte Methode an, die darin besteht, daß die Flasche mit dem Bier nach Anbringen eines Schwefelsäureaufsatzes unter bestimmten Versuchsbedingungen erhitzt wird, der Kohlensäuregehalt ergibt sich aus der Gewichtsdifferenz vor und nach dem Erhitzen.

Als Erreger der Sarcinakrankheit des Bieres kommen nach H. C l a u s s e n<sup>83)</sup> *Pediococcus damnosus* und *Pediococcus perniciosus* in Betracht. Ersterer verschlechtert Geruch und Geschmack des Bieres, ohne es zu trüben, letzterer ruft auch noch Trübung hervor. In manchen Biersorten erwies sich *Pediococcus damnosus* trotz massenhaften Auftretens als unschädlich. Diesen Angaben kann sich F. S c h ö n f e l d<sup>84)</sup> nicht anschließen, nach seinen Erfahrungen besteht eine derartige Konstanz der Erscheinungen bei Sarcinainfektionen nicht, die Eigenschaften des Organismus variieren vielmehr außerordentlich je nach dem physiologischen Zustand der Pediokokken auch bei oft recht geringen Unterschieden in der Zusammensetzung der Nährböden. Auch die weitere Angabe C l a u s s e n s, daß das beim Nachweis von Sarcinen bei Betriebsuntersuchungen verwendete ammoniakalische Hefenwasser als Nährboden ungeeignet sei, bleibt nicht ohne Widerspruch. H. Will und R. B r a u n verteidigen die bisherige Ansicht über die Brauchbarkeit dieses Nährbodens.

Das fast ausnahmslos zu beobachtende Vorkommen von sehr geringen Mengen schwefliger Säure im Bier — in einer größeren Anzahl Münchener Biere fanden sich 0,002 bis 0,010 g SO<sub>2</sub> im Liter — ist nach G. G r a f<sup>86)</sup> auf die Hefetätigkeit zurückzuführen, die Menge der Säure steht vielleicht in Beziehung zum Sulfatgehalt der Würze. Zur Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbtiefe in Flüssigkeiten wie Bier, Wein und dgl. empfiehlt J. K ö n i g<sup>87)</sup> die Verwendung eines nach seinen Angaben gebauten Diaphanometers, in dem man durch Einschaltung von roten und grünen Gläsern die Lichtdurchlässigkeit der Flüssigkeit bestimmt und mit beigegebenen Tabellen auf weißes Licht und eine bestimmte Flüssigkeitshöhe umrechnet. Eine Anzahl Analysen von Kwass, dem Hauptgetränk der russischen unteren Volksschichten,

veröffentlicht A. S t a n g e<sup>88)</sup>. Das Getränk wird durch Vergärung von Malzauszügen gewonnen, denen oft Mehl, Brotreste oder dgl. zugegeben sind. Es ist ausgezeichnet durch sehr niedrigen Alkoholgehalt — 0,5—1,2% — bei erheblichem Gehalt an Milchsäure — bis zu 0,4%.

La Société S. Jay et Cie.<sup>89)</sup> hat sich ein Verfahren zur synthetischen Herstellung von Alkohol patentieren lassen, ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff wird mit Ozon behandelt und die auftretende Reaktionswärme durch Kühlung mit flüssiger Kohlensäure unschädlich gemacht. Was das Liter auf solche Weise gewonnenen Alkohols kostet, wird nicht verraten, es ist aber nicht anzunehmen, daß das Verfahren der Kartoffelbranntweinbrennerei ernstlich Konkurrenz machen wird. Noch viel weniger gilt das von dem famosen Fäkalspiritus, der sich nach übereinstimmenden Versuchen von E. v o n M e y e r<sup>90)</sup> und O. M o h r<sup>91)</sup> als plumper Schwindel entpuppt hat. W. R. G e n t z e n<sup>92)</sup> will Pflanzen und pflanzliche Abfallstoffe, Holz, Sägespäne, Stroh, Maiskolben und dgl. als Rohstoffe für Spiritusgewinnung verwenden, indem er sie durch gleichzeitige Anwendung von Ozon und Mineralsäuren invertiert und so in gärfähige Form bringt.

G. H e i n z e l m a n n<sup>93)</sup> hat den Einfluß von denaturiertem Spiritus auf verschiedene Metalle und auf Zement untersucht und dabei gefunden, daß Eisen, Zinn, Zink, Blei, Kupfer und Messing von 95—96 vol.-%igem Spiritus nicht angegriffen werden, in 90%igem Spiritus rufen alle Metalle mit Ausnahme des Zinns mehr oder weniger starke Trübungen hervor, ebenso wird der Zement von dem schwächeren Spiritus angegriffen. In einer weiteren Arbeit zeigt derselbe Verf.<sup>94)</sup>, daß Spiritus dem Holz der Fässer oder dem Gelatineüberzug, der häufig das Innere der Fässer überkleidet, beim Lagern nicht unerhebliche Mengen Stoffe entzieht, welche den Verdampfungsrückstand des Spiritus erhöhen. Je weniger hoch konzentriert der Spiritus, desto stärker ist der Zuwachs an Verdampfungsrückstand. Da für technische Verwendung, namentlich zu Beleuchtungszwecken ein möglichst rückstandsfreier Spiritus erwünscht ist, so ist Versand und Lagerung des Spiritus am besten in

<sup>82)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 510.

<sup>83)</sup> Z. ges. Brauwesen **21**, 117, 137.

<sup>84)</sup> Wochenschr. f. Brauerei **21**, 522.

<sup>85)</sup> Z. ges. Brauwesen **21**, 462.

<sup>86)</sup> Z. ges. Brauwesen **21**, 617.

<sup>87)</sup> Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **7**, 129.

<sup>88)</sup> Chem.-Ztg. (Repert.) **28**, 171.

<sup>89)</sup> D. R. P. 149 893.

<sup>90)</sup> Chem.-Ztg. **28**, 11.

<sup>91)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **21**, 28, 267.

<sup>92)</sup> D. R. P. 147 844.

<sup>93)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **21**, 399.

<sup>94)</sup> Z. f. Spiritus-Ind. **21**, 96.

Metallfässern vorzunehmen, die oben angeführten Versuche lassen vielleicht verzinnte Eisenfässers als am besten geeignet erscheinen. Der Nachweis von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten gelingt nach F. Eschbaur<sup>95)</sup> nach der von Legal vorgeschlagenen Methode des Acetonnachweises im Harn. 2 ccm der Untersuchungsflüssigkeit werden mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, einige Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung, einige Kubikzentimeter Natronlauge und nach dem Durchschütteln etwas Essigsäure langsam zugegeben. Bei Gegenwart von Aceton (aus dem Denaturierungsgeist) tritt auf Zusatz von Lauge Gelbfärbung und auf weiteren Zusatz von Essigsäure Violett- und Rotfärbung ein. In Gestalt von Analysen von 27 Edelbranntweinen liefert K. Windisch<sup>96)</sup> einen Beitrag zur Kenntnis dieser Branntweine, die Arbeit enthält ferner kritische Bemerkungen über den derzeitigen Stand der Beurteilung solcher Branntweine.

A. Wolff<sup>97)</sup> verwendet Spiritus zur Herstellung einer Spiritusseife mit hohem Schmelzpunkt und von reinigender und desinfizierender Wirkung durch Zusatz von 6—20% fester Natronseife zu hochprozentigen Alkohol. Die große Zahl existierender Arten Hartsprititus vermehrt H. Hempe<sup>98)</sup>, um eine weitere, er gewinnt den Hartsprititus durch Zusatz von verseiftem Hammel- oder Hirschtalg, dem vor der Verseifung freie Stearinsäure zugesetzt wird.

Zur Gewinnung eines stickstoffhaltigen Düngers aus Melasseschlempe lässt E. Vassauer<sup>99)</sup> die Schlempe eindicken, mit Schwefelsäure versetzen, von den ausgeschiedenen Sulfaten trennen und zur Trockene verdampfen. Nach einem dem Verein der Spiritusfabrikanten erteilten Patent<sup>100)</sup> wird eine leicht verdauliche Schlempe erhalten, wenn die Maischen nach vollendetem Gärung 12—24 Stunden in verschlossenen Gefäßen bei Temperaturen von 30—60° erhalten werden. Dabei findet Selbstverdauung der Hefe und Löslichwerden der unlöslichen Eiweißstoffe der Maische statt.

A. E. Leach und H. C. Lythgoe<sup>101)</sup> stellen auf Grund zahlreicher Analysen unzweifelhaft reiner Cideressige Normen für

deren Prüfung auf Reinheit auf. Die Untersuchung hat sich zu erstrecken auf Essigsäuregehalt, Gehalt an Trockenrückstand und Asche, Alkalinität der Asche, Wasserlöslichkeit von mindestens 50% der Aschenphosphate, Gehalt des Essigs an reduzierendem Zucker, Polarisationsvermögen und Apfelsäuregehalt. Nach Ross<sup>102)</sup> kann man freie Schwefelsäure in Handelsessigsäure titrimetrisch unter Anwendung von Methylorange als Indikator bestimmen, wenn man das Untersuchungsobjekt in einem Lösungsmittel löst, das den Dissoziationsgrad der Essigsäure bis zur Indifferenz gegen Methylorange herabdrückt, aber ohne Einfluß auf etwa vorhandene Mineralsäure ist.

### Über eine neue Ultraviolett-Quecksilberlampe (Uviol-Lampe).

Von Dr. O. SCHOTT.

(Eingeg. d. 9.1. 1904.)

Bei allen Lichterscheinungen ist neben der hellen, sichtbaren noch eine dunkle, dem Auge nicht wahrnehmbare Strahlung vorhanden. Diese nennt man, wenn sie von größerer Wellenlänge als das sichtbare Licht ist, langwellige, ultrarote oder Wärmestrahlung; ist sie von geringerer Wellenlänge, so heißt sie kurzwellige, photographische, chemische, aktinische oder ultraviolette Strahlung. Während nun die Licht- und Wärmestralen aus den Wirkungen der Sonne und allen künstlichen Lichtquellen, solange es Menschen gibt, bekannt und benutzt sind, ist die letztere Gruppe der kurzwelligen ultravioletten Strahlen einer allgemeinen Benutzung entrückt gewesen, weil zum Nachweis ihrer Existenz feinere Mittel erforderlich sind, als das jedem Menschen angeborene Licht- und Wärmegefühl. Die Entwicklung der Physik und eines Zweiges der Heilkunde im Laufe der letzten Jahrzehnte hat uns gelehrt, daß auch dieser Form der Energieäußerung nicht bloß wissenschaftlich interessante, sondern auch zum Nutzen der Menschheit in hohem Maße verwertbare Eigenschaften innewohnen.

Es erwächst hieraus das Bedürfnis, die Apparate und Einrichtungen, mit denen es möglich ist, dieses Strahlungsgebiet neben Wärme und Licht zu erzeugen, in bequemer, ökonomischer und ausgiebiger Weise dem Gebrauch zugänglich zu machen<sup>1)</sup>.

<sup>95)</sup> Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**, 133.

<sup>96)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **8**, 465.

<sup>97)</sup> D. R. P. 149 793.

<sup>98)</sup> D. R. P. 152 682.

<sup>99)</sup> D. R. P. 147 735.

<sup>100)</sup> D. R. P. 149 538.

<sup>101)</sup> J. Am. Chem. Soc. **26**, 375.

<sup>102)</sup> L'industrie chimica **6**, 253.

<sup>1)</sup> Um auch dieses Strahlungsgebiet neben „Wärme“ und „Licht“ mit einem ihm eigenen Hauptworte zu bezeichnen, haben wir in Jena im mündlichen Verkehr aus den schwerfälligen Worten: