

Ich stelle nun die Ergebnisse meiner Versuche zusammen:

1. Didymoxyd ist grau, wenn es gänzlich Cer-frei ist, braunes Didym ist stets Cer-haltig.

2. Unterhalb 2 pCt. lässt sich Cer im Didym nur an der Farbe des Oxyds erkennen, nicht dagegen durch Wasserstoffsuperoxyd oder Ammonpersulfat.

3. Die Menge des Superoxyds in den gewöhnlich für Cer-frei angesprochenen braunen Didymen, die das Praseodym in untergeordneter Menge enthalten, ist gleich der Menge des zugesetzten Cers.

4. Grössere Mengen von Cer im Didym oxydiren sowohl das Praseodymoxyd, als auch das Neodymoxyd, dagegen wird Neodymoxyd bei Abwesenheit von Praseodymoxyd von Cer nicht oxydirt.

5. Lanthan und Neodymoxyd wirken hindernd auf die Superoxydbildung des Praseodyms ein. Bei Abwesenheit dieser Erden scheint Praseodymoxyd bereits durch sehr geringe Mengen Cer vollständig in Superoxyd übergeführt zu werden, doch drückt die geringste anwesende Spur dieser Erden die Superoxydbildung stark herab.

Bekanntlich haben Brauner und auch andere Autoren aus der Menge des beim Auflösen in Salzsäure von Praseodymsuperoxyd entwickelten Chlors die Formel des Superoxyds berechnet. Sie sind aber nie zu übereinstimmenden Resultaten gekommen, ganz abgesehen davon, dass die von ihnen angegebenen Formeln sehr complicirt sind, daher wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Für diese Thatsache liefern obige Resultate eine gute Erklärung. Es ist wohl bei der bekannten Schwierigkeit der Trennung des Praseodymoxyds vom Neodym- und Lanthan-Oxyd kaum anzunehmen, dass die zur Untersuchung gelangten Praseodympräparate frei von allen Spuren dieser beiden Erden waren. Die Gegenwart dieser Spuren nun kann leicht eine Verminderung der Superoxydbildung von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ der Gesamtmenge hervorgerufen haben.

388. R. Albert, E. Buchner und R. Rapp: Herstellung von Dauerhefe mittels Aceton.

[Aus dem chem. Laborat. der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juni 1902.)

Die Untersuchung labiler Inhaltsstoffe von lebenden Organismen wird dadurch erschwert, dass beim Tode Veränderungen derselben eintreten pflegen. So enthält beispielsweise Hefe, die auf gewöhnlichem Wege abgestorben ist, keine Zymase mehr. Die Isolirung dieses

Enzymes gelingt nur, wenn die frischen Zellen bei niederer Temperatur getrocknet und erst nachher bis zur Sterilisierung erhitzt werden¹⁾; dabei trocknet die Hefe in lebendem Zustand ein, und die relative Abwesenheit von Wasser verhindert hernach auch bei höheren Temperaturen jene chemischen Reactionen, welche beim Absterben in feuchtem Zustande unfehlbar eine Zerstörung der Zymase veranlassen würden. Ein anderes Verfahren²⁾ führt die Hefe durch Eintragen in ein Gemisch von Alkohol und Aether in sterile, haltbare »Dauerhefe« von 5—8 pCt. Wassergehalt über, welche noch unveränderte Zymase aufweist. Auch sonstige Inhaltsstoffe der Hefezellen, die beim gewöhnlichen Absterben der letzteren zerstört werden, sind dabei nachweislich unverändert geblieben; R. und W. Albert³⁾ haben gezeigt, dass das mikroskopische Bild von Dauerhefe bei Anwendung von Gram's Färbeverfahren (mit Safraninnachfärbung) tiefblauschwarz wird, ebenso wie von lebender Hefe, während auf natürlichem Wege abgestorbene Zellen sich mit den gleichen Farbstoffen nur schwach roth färben. Die tiefdunkle Farbe ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit complicirter Eiweissstoffe zurückzuführen, welche ähnlich wie Zymase durch proteolytische Enzyme zerstört werden, sobald das Absterben langsam und bei Gegenwart von Wasser erfolgt. R. Trommsdorff⁴⁾ hat mit Recht darauf hingewiesen, dass hier ein Unterschied zwischen »abgestorbenen« und durch die Alkohol-Aether-Behandlung »abgetöteten« Hefezellen zu machen ist; die Inhaltsstoffe der abgetöteten Hefe befinden sich noch in jenem Zustande, wie sie in den lebenden Zellen vorhanden waren. R. Albert's Verfahren zur Herstellung von Dauerhefe mittels Alkohol-Aether hat seitdem in über sechzig Einzelfällen sowohl mit Berliner, wie mit Münchener Bierunterhefe gute Resultate ergeben. Es zeigte sich aber, dass es dazu genauer Einhaltung der Vorschrift und raschen Arbeitens bedarf; insbesondere muss der Alkohol vollständig abgesaugt und mit Aether schliesslich sorgfältig ausgewaschen werden, denn er besitzt bei längerer Einwirkung einen deutlich schädigenden Einfluss auf die Zymase. Aehnliches gilt bekanntlich für andere Enzyme, selbst für die Invertase⁵⁾, die eines der einfachsten Enzyme vorstellt. Wir haben deshalb versucht, die Anwendung von Alkohol zu umgehen, und im Aceton einen sehr geeigneten Ersatz gefunden. Das Verfahren zur Herstellung von »Aceton-Dauerhefe«, welches vermuthlich auch zur Fixirung anderer einfacher

¹⁾ E. Buchner, diese Berichte 30, 1112 [1897]; 33, 3307 [1900].

²⁾ R. Albert, diese Berichte 33, 3775 [1900].

³⁾ Centralbl. f. Bacteriologie, II. Abtheilg., 7, 738 [1901].

⁴⁾ Centralbl. f. Bacteriologie, II. Abtheilg., 8, 87 [1902].

⁵⁾ Vergl. z. B. E. Salkowski, Zeitschr. für physiolog. Chem. 31, 307 Anm., 319, (1900—1901).

Organismen dienen kann und dessen Anwendbarkeit für Bacterien geprüft werden soll¹⁾, ist folgendes²⁾:

Frische, ausgewaschene Brauereiunterhefe wird bei einem Druck von 15—30 kg auf 1 qcm entwässert, was bei der verwendeten hydraulischen Presse 50—100 Atmosphären Druck und einem Wassergehalt der Hefe von 72—66 pCt. (bestimmt durch Trocknen bei 105^o) entspricht. 500 g davon, zwischen den Händen zu einem groben Pulver zerrieben, werden auf einem Sieb (10 Maschen auf 1 qcm) in einer flachen Schale in 3 L Aceton eingetaucht und durch Heben und Senken des Siebes in der Flüssigkeit unter Nachhülfe mit einem Bürstchen in 3—4 Minuten durch die engen Maschen geschwemmt. Man könnte dabei einen ungünstigen Einfluss der beim Zusammentreffen von Aceton mit Wasser eintretenden Erwärmung befürchten: die Messung ergab aber nur eine Temperaturerhöhung von 2^o, die kaum von Nachtheil sein dürfte. Die Hefe bleibt nach dem Eintragen unter häufigem Umrühren noch 10 Minuten im Aceton liegen. Hierauf wird nach kurzem Absetzen die Flüssigkeit grösstentheils abgegossen und die Hefe in einer Nutsche auf gehärtetem Filtrirpapier unter kräftigem Anpressen mit einem geeigneten Stempel möglichst trocken abgesaugt. Den nunmehr grob zerkleinerten Hefekuchen übergiesst man auf's Neue in der Schale mit einem Liter Aceton, rührt 2 Minuten damit durch und saugt die Flüssigkeit abermals unter Anpressen der Masse an die Nutsche möglichst vollständig ab. Die Masse wird hierauf grob gepulvert und in einer kleinen Schale mit 250 ccm Aether übergossen; nach 3 Minuten dauernder Einwirkung, die durch Durchkneten unterstützt wird, filtrirt man vom Aether auf der Nutsche unter kräftigem Saugen ab und breitet die zu feinem Pulver zerriebene Hefe direct oder noch besser, nachdem man sie durch ein mittelfeines Sieb geschlagen hat, in dünner Schicht auf mit Filtrirpapier belegten Hürden aus. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde Lagern an der Luft, wobei der Aether grösstentheils verdampft, schiebt man die Hürden, weil sonst die Hefe wieder Wasser aus der Luft anziehen würde, in einen Trockenschrank von 45^o C. Nach 24-stündigem Verweilen ist das Präparat fertig.

Die so gewonnene Aceton-Dauerhefe stellt ein fast weisses, staubtrockenes Pulver dar, dessen Geschmack im ersten Augenblick wenig ausgeprägt ist, dann aber intensiv an Hefe erinnert. Das Product enthält noch 5,5—5,6 pCt. Wasser; die Ausbeute beträgt 30—32 pCt. vom Gewichte der (bei 15—30 kg Druck auf 1 qcm) entwässerten Hefe.

¹⁾ Einige Versuche darüber s. M. Hahn und E. Cathcart, Münch. medicin. Wochenschr. 49, 597 [1902].

²⁾ Das Verfahren ist zum Patent angemeldet. Acetondauerhefe kann von Anton Schroder, Landwehrstr. 45 München, bezogen werden. Das Präparat besitzt bacterienfeindliche Wirkung und hat medicinische Verwendung gefunden (vergl. Geret, Einwirkung steriler Dauerhefe auf Bacterien, Münch. medicin. Wochenschr. 1901, No. 46; W. Albert, sterile Dauerhefe und ihre Verwerthung in der Gynäkologie, Centralbl. für Gynäkologie 1901, No. 17).

Zur Bestimmung der Gährkraft der Aceton-Dauerhefe wurden je 2 g in Erlenmeyer-Kölbchen mit Schwefelsäureverschluss nach Meissl vermisch mit 4 g Rohrzucker, 10 ccm Wasser, 0.2 ccm Toluol, bei 22° aufgestellt und der Verlust an Kohlendioxyd nach 72 Stunden, ohne dass die Kohlensäure aus dem Luftraum der Kölbchen verdrängt wird, durch Wägung bestimmt.

Tab. Ia.	Münchner untergährige Bierhefe ¹⁾					
Datum der Hefelieferung	29. XI. 01	24. XII. 01	18. I. 02	14. II. 02	14. III. 02	4. IV. 02
CO ₂ in g in 72 Stunden	0.98	1.07	1.09	1.02	1.05	0.96

Tab. Ib.	Berliner Bierunterhefe S				
Datum der Hefelieferung	22. XI. 01	13. XII. 01	14. I. 02	11. II. 02	30. IV. 02
CO ₂ in g in 72 Stunden	1.00	0.85	0.96	0.86	0.94

Im Durchschnitt liefern also 2 g Aceton-Dauerhefe etwa 1 g Kohlendioxyd, was ungefähr 2 g zerlegtem Zucker entspricht.

Die Haltbarkeit der Aceton-Dauerhefe beim Lagern wurde durch Bestimmen der Gährkraft sofort nach der Herstellung und nach Aufbewahren in gut schliessenden Glasstopfengläsern bei Zimmertemperatur oder im Wärmeschrank bei 25—28° geprüft; die Methodik war dabei die oben beschriebene; die Zahlen sind Durchschnittszahlen von je zwei Parallelversuchen.

Tab. II. Je 2 g Dauerhefe, 4 g Rohrzucker, 10 ccm Wasser, 0.2 ccm Toluol entwickelten bei 22° nach 72 Stunden Kohlendioxyd:

Aceton-Dauerhefe	Wassergehalt in pCt.	Gährkraftbestimmung							
		sofort	nach Lagern						
			bei Zimmer- temperatur		im Thermostaten bei 25—28°				
			nach 4Woch.	nach 6 Mon.	nach 1Woch.	nach 2Woch.	nach 1 Mon.	nach 2 Mon.	nach 6 Mon.
A	6.1	0.99	—	0.90	—	—	—	—	—
B	5.9	1.10	—	—	—	1.07	0.97	0.88	0.63
C	6.1	1.00	0.91	0.81	0.90	0.84	0.84	—	0.78

¹⁾ Bezogen von Anton Schroder, Landwehrstr. 45, München.

Nach halbjährigem Lagern bei gewöhnlicher Temperatur hat demnach die Dauerhefe in einem Fall 10, im andern 19 pCt. ihrer Gährwirkung eingebüsst und noch mehr in der Wärme. Es ist aber wohl eine allgemeine Eigenschaft der Enzyme, dass sie beim Aufbewahren an Wirksamkeit verlieren. Auch steht zu hoffen, dass sich die Haltbarkeit der Aceton-Dauerhefe durch Verminderung des ziemlich beträchtlichen Wassergehaltes (s. die 2. Spalte der Tab.) steigern lässt.

Sterilität der Aceton-Dauerhefe.

Von drei Parthien an verschiedenen Tagen hergestellter Aceton-Dauerhefe wurde eine grosse Platindrahtöse voll ausgesät in je drei Röhrchen mit sterilisirter Bierwürzeagar. Nach 14-tägiger Beobachtung zeigte von allen 18 Röhrchen nur eine Schimmelbildung, alle übrigen blieben steril und ohne Gährungserscheinungen. Es ist dadurch bewiesen, dass die Aceton-Dauerhefe, ebenso wie die Alkohol-Aether-Dauerhefe von R. Albert¹⁾, nicht mehr wachstumsfähig, d. h. also todt ist, und dass es in allen Fällen mit Ausnahme von einem auch gelungen war, eine Infection des Präparates nach der Aceton-Behandlung durch Keime von Hefen und Mycelpilzen aus der Luft zu verhindern.

Vergleich der Gährkraft von Aceton- und von Alkohol-Aether-Dauerhefe.

Um die beiden Verfahren zur Herstellung von Dauerhefe, die eben beschriebene Aceton-Methode und das Alkohol-Aether-Verfahren von R. Albert auf ihren Werth zu prüfen, wurden nach beiden von derselben Hefe Präparate dargestellt. Tab. III giebt den Vergleich der Gährkraft dieser Producte in zwei verschiedenen Fällen; die Zahlen geben wieder den Durchschnitt von zwei Parallelversuchen.

Tab. III. Je 2 g Dauerhefe, 4 g Zucker, 10 ccm Wasser, 0,2 ccm Toluol, 22°.

Datum		Kohlendioxyd in g nach Stunden			
		24	48	72	96
28. XI. 01	Aceton-Dauerhefe	0.40	0.67	0.72	0.73
	Alkohol-Aether-Dauerhefe	0.17	0.42	0.55	0.57
11. VI. 02	Aceton-Dauerhefe	0.42	0.76	0.86	0.87
	Alkohol-Aether-Dauerhefe	0.05	0.24	0.43	0.48

¹⁾ Diese Berichte 33, 3776 [1901].

Die Versuche zeigen eine bedeutende Ueberlegenheit des Aceton-Verfahrens, wahrscheinlich verursacht zum Theil durch die direct schädliche Wirkung des Alkohols auf die Zymase, zum Theil durch die merkwürdige Erscheinung, dass die Gährung mit Aceton-Dauerhefe viel rascher einsetzt als mit Alkohol-Aether-Dauerhefe; bis auch bei Anwendung von letzterer die Zymase zur vollen Wirkung auf den Zucker gelangt, haben die proteolytischen Enzyme bereits einen Theil derselben zerstört und das Resultat ist ein Zuckerzerfall von geringerem Umfang.

Worauf der auffallende Unterschied in der Zeitdauer bis zum Eintritt der Gährung beruht, muss vorläufig unentschieden bleiben; es könnte z. B. die Zellmembran durch die Alkohol-Aether-Behandlung in einer Weise schrumpfen, dass sie sich schwer benetzt oder für concentrirte Zuckerlösung schlecht durchlässig wird oder es könnte die Zymase durch dieses Verfahren in einen schwer löslichen Zustand übergehen. Die Thatsache, dass ein solcher Unterschied besteht, haben wir noch durch einige weitere Experimente bestätigt. Zu den Versuchen der Tab. IV wurden Proben von Aceton- und von Alkohol-Aether-Dauerhefe ausgewählt, welche nach 96 Stunden gleiche Mengen von Kohlendioxyd entwickelten; auch hier zeigte sich die Aceton-Dauerhefe jedesmal am 1. und 2. Tag von beträchtlich grösserer Wirksamkeit; die Zahlen sind wieder Mittelwerthe von je zwei Versuchen.

Tab. IV. Je 2 g Dauerhefe, 4 g Zucker, 10 cem Wasser, 0.2 cem Toluol, 22°.

Nr.		Kohlendioxyd in g nach Stunden			
		24	48	72	96
I	Aceton-Dauerhefe	0.40	0.76	0.93	0.94
	Alkohol-Aether-Dauerhefe	0.35	0.59	0.78	0.94
II	Aceton-Dauerhefe	0.41	0.75	0.86	0.87
	Alkohol-Aether-Dauerhefe	0.31	0.66	0.83	0.88

Noch deutlicher tritt das gleiche Phänomen, das raschere Einsetzen des Gährungsvorganges bei Aceton-Dauerhefe, hervor, wenn das entwickelte Kohlendioxyd volumetrisch gemessen wird (Tab. V). Zu diesem Zwecke wurden die Dauerhefen (zur Anwendung kamen dieselben Präparate, wie oben bei den Versuchen der Tab. IV) mit der Zuckerlösung in einseitig geschlossene calibrirte Röhren gebracht, welche sodann mit Quecksilber vollständig angefüllt und in eine Wanne mit Quecksilber umgestülpt wurden. Zuckerlösungen, Quecksilber

und die Glasröhren waren vorher auf 28° erwärmt und die Apparate kamen während der Versuche in einen Wärmeschrank von 28° zu stehen.

Tab. V. Je 1 g Dauerhefe, 3,4 g Rohrzucker, 7 ccm Wasser, 0,07 ccm Toluol, 28°

Nr.		gaben Kohlendioxyd					
		5 ccm	10 ccm	15 ccm	20 ccm	25 ccm	30 ccm
		nach Stunden (1 ²⁵ bedeutet z. B. 1 Std. 25 Min.)					
I	Aceton-Dauerhefe	0 ⁵⁵	1 ²⁵	2 ⁰⁰	2 ⁴⁰	3 ²⁰	3 ⁵⁵
	Alkohol-Aether-Dauerhefe	3 ³⁰	3 ⁵⁰	4 ⁰⁵	4 ²⁵	5 ⁰⁰	5 ³⁵
II	Aceton-Dauerhefe	1 ¹⁵	1 ⁴⁵	2 ¹⁰	2 ⁴⁰	3 ¹⁰	4 ⁰⁰
	Alkohol-Aether-Dauerhefe	3 ⁰⁵	3 ³⁵	4 ²⁵	5 ⁰⁰	5 ³⁵	6 ³⁵

Die Aceton-Dauerhefe hatte demnach schon in 55 Minuten bzw. 1¹/₄ Stunde 5 ccm Kohlendioxyd entwickelt, wozu die Alkohol-Aether-Dauerhefe über 3 Stunden benöthigte.

389. R. Marc: Zur Kenntniss des Terbiums.

[Mittheilung aus d. anorg.-chem. Laborat. der techn. Hochschule zu München.]
(Eing. am 5. Juni 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Von sämmtlichen bisher beschriebenen seltenen Erden ist die Existenz der Terbinerde am meisten bestritten worden. Während namentlich französische Autoren, wie Maignac¹⁾, Lecoq de Boisbaudran²⁾, Delafontaine³⁾ u. A., für dieselbe eintreten, wird sie von Anderen, wie Bahr und Bunsen⁴⁾, Krüss und Hofmann⁵⁾, in Frage gezogen. Die Atomgewichte, die von den einzelnen Autoren für das Terbium angegeben werden, weichen unter einander wesentlich ab. So geben an:

Delafontaine 142,5, Maignac 161,
Lecoq de Boisbaudran 159,48, Crookes 148,5—149,5.

Als Characteristica werden angegeben: gelbe Farbe, die im Wasserstoffstrom verschwindet, farblose Salze, kein Absorptionsspec-

¹⁾ Ann. chim. phys. 14, 247.

²⁾ Compt. rend. 102, 395, 483.

³⁾ Ann. d. Chem. 134, 99; 135, 188.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 137, 11.

⁵⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 27.