

# Die Wirkung des Kupfers auf die alkoholische Gärung

Autor(en): **Schweizer, Karl / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **10 (1919)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984197>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Die Wirkung des Kupfers auf die alkoholische Gärung.

Von KARL SCHWEIZER.

(Aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes,  
Vorstand: F. Schaffer.)

Bekanntlich hat man sowohl im tierischen Körper als auch in Pflanzen Spuren von Kupfer gefunden. Kartoffeln enthalten davon zum Beispiel 0,00018 % und im Brot finden wir etwa 0,0015 bis 0,0044 g im Kilogramm. Wir kennen sogar eine Pflanze, *Alsina verna* genannt, die überhaupt nur auf einem kupferartigen Boden gedeihen kann. Im menschlichen und tierischen Organismus finden wir Spuren von Kupfer, die mit der vegetabilischen Nahrung dorthin gelangt sind. Der Mensch nimmt täglich etwa ein Milligramm auf diese Weise in sich auf, aber auch eine Menge von 120 Milligramm hat sich im Tag als unschädlich erwiesen. Wenn man aber sehr viele Konserven isst, so kann allerdings diese Menge leicht überschritten werden, denn um den grünen Gemüsen ihre Farbe zu erhalten, gibt man ihnen ja Kupfersalze zu, wobei sich wahrscheinlich eine verhältnismässig beständige Verbindung mit Chlorophyll bildet. Wenn auf diese Weise die täglich aufgenommene Kupfermenge auf 300 Milligramm ansteigt, so machen sich toxische Wirkungen bemerkbar. Diese Giftwirkung des Kupfers wird ja übrigens auch in der Landwirtschaft zur Bekämpfung gewisser Pilzkrankheiten bei Kartoffeln und der Rebe praktisch verwendet.

Diese toxische Wirkung macht sich aber auch gegenüber Mikroorganismen bemerkbar. Wenn zum Beispiel Wasser kupferne Röhren durchflossen hat oder in küpfernen Gefässen aufbewahrt wurde, so beobachtet man, dass dasselbe dadurch antiseptische Eigenschaften erworben hat. Das gleiche gilt auch vom Silber. Wenn man z. B. einen Silberdraht mit Wasser zusammen während zwei Wochen in einer Glasflasche lässt, so hat nach dieser Zeit nicht nur das Wasser antiseptische Eigenschaften bekommen, sondern auch die Flaschenwand. Nach *Saxl*<sup>1)</sup> behält die Glaswand diese Eigenschaft auch, wenn man die Flasche mit Wasser auskocht. Wenn man nun in eine so vorbehandelte Glasflasche frisches Wasser und einen Silberdraht wieder hineingibt, so finden wir schon nach acht Stunden in diesem Wasser keine pathogenen Keime mehr und nur noch sehr wenig andere Bakterien. Das Gewicht des Silberdrahtes hat sich nicht verändert und auch der Geschmack des Wassers wurde nicht beeinträchtigt.

Dieser Autor<sup>2)</sup> vermutet auch, dass die desinfizierende Wirkung der Metalle nichts mit ihrer Löslichkeit zu tun hat, sondern auf der Wirkung einer physikalischen Energie beruht, die von der Oberfläche des Metalls

<sup>1)</sup> Wien, klin. Wochenschrift, **30**, 965 (1917).

<sup>2)</sup> Dasselbst, **30**, 714 (1917).

ausgeht und auch auf andere Körper übertragen werden kann. Er spricht sich allerdings nicht über die Natur dieser Energie aus, belegt sie aber mit dem Namen oligodynamische oder Fernwirkung.

Als Indikator der oligodynamischen Wirkung empfehlen *Pfeiffer* und *Kadletz*<sup>1)</sup> Brahm'sches Fuchsin zu nehmen, welches sie in mit Natriumsulfit reduzierter Form zu Agarnährplatten zugeben. Wenn man auf diese Platten ein Stück Kupfer legt und sie dann während einigen Stunden im Brutschrank bei 37° hält, so bildet sich um die Metallstücke herum eine rote Zone. Es scheint sich also einfach um eine chemische Wirkung zu handeln, und diese Verfasser<sup>2)</sup> konnten denn auch zeigen, dass die Wirkungsweise stark verdünnter Kupfersulfatlösungen genügt, um die sogenannte oligodynamische Wirkung zu erklären. Auch *Baumgarten* und *Luger*<sup>3)</sup> konnten die Identität dieser Fernwirkung mit derjenigen stark verdünnter Salzlösungen feststellen. In beiden Fällen ist die Wirkung auf die Wand der Flasche übertragbar. Als empfindlichsten Indikator empfehlen sie die Amylase zu nehmen, deren Wirkung beeinträchtigt wird. Nach diesen Verfassern<sup>4)</sup> wird diese Wirkung auf die Fermente auch durch das Wasser, das mit den betreffenden Metallen in Berührung war, sowie durch die Glaswände der Flaschen ausgeübt, die vorher Wasser zusammen mit diesen Metallen enthielten. Die Wirkung des Silbers ist weniger stark als diejenige des Kupfers.

Diese Versuche wurden von *Schlossberger*<sup>5)</sup> wieder aufgenommen und die Resultate von *Saxl* bestätigt. Dieselben beruhen aber weder auf einer Fernwirkung, noch handelt es sich um ein katalytisches Phänomen. Die betreffenden Metalle werden nach diesem Verfasser einfach auf chemischem Wege in ganz geringen Mengen gelöst. Die sogenannte Aktivierung der Glasgefäße ist also nur auf Spuren gelöster, bakterizider Substanzen zurückzuführen, die aber bei einer wirklich gründlichen Reinigung der Gefäße mit gewöhnlichem Wasser verschwindet.

Auch die Wirkung von Kupfersalzen ist bereits studiert worden. *Will*<sup>6)</sup> hat gezeigt, dass eine 1%ige Kupfersulfatlösung Hefe in einer Minute abtötet. Nach *Pozzi-Escot* ist dieses Salz in einer Konzentration von 0,01% bis 0,002% günstig für die Hefe und aus Versuchen von *Krüger* geht hervor, dass eine Konzentration von 0,003% die Gärung beschleunigt. Aber auch das Wachstum der Hefe wird durch eine Spur Kupfersulfat angeregt; nach *E. Brown Fred*<sup>7)</sup> liegt die Optimalkonzentration in diesem Falle bei 0,001%.

Wir sind vorläufig noch nicht darüber aufgeklärt, auf was diese Kupferwirkung beruht. Einmal kann das Wachstum, oder die Gärtätigkeit, oder endlich auch nur ein Ferment der Hefe angegriffen werden. Man nimmt

<sup>1)</sup> Wien, klin. Wochenschrift, **30**, 997 (1917).

<sup>2)</sup> Daselbst, **30**, 1221 (1917).

<sup>3)</sup> Daselbst, **30**, 1224 (1917).

<sup>4)</sup> Daselbst, **30**, 1222 (1917).

<sup>5)</sup> Medizin. Klin., 204 (1918).

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Brauw., **35**, (1893).

<sup>7)</sup> Zentralbl. f. Bakt., II. Abt., **31**, 185 (1911).

an, dass sich zum Teil Verbindungen mit den Eiweisstoffen der Hefe bilden, und dass andererseits eine Veränderung in der Durchlässigkeit der Zellmembrane eintreten kann. Dass Kupfer mit Eiweiss eine Fällung gibt, ist eine bekannte Tatsache. Die Wirkung eines Salzes kann zusammengesetzt sein aus der Wirkung des Kations und derjenigen des Anions, und ausserdem braucht auch der undissoziierte Anteil nicht ohne Wirkung zu sein. Die Substanzen in wässriger Lösung können aber auch unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung eine Exosmose hervorrufen und so die Zelle vergiften, je nach der Grösse ihrer Oberflächenspannung.

Die Vergiftung der lebenden Hefezelle wird durch eine Adsorption des Giftes eingeleitet. Die Giftwirkung ist bestimmt durch das Verhältnis der Giftmenge zur Hefemenge, das heisst bis zu einer bestimmten Grenze ist diese Wirkung mehr von der absoluten Menge des Giftes als von dessen Konzentration abhängig. Eine bestimmte Menge Gift hat also mit anderen Worten eine um so grössere Wirkung, als man sie auf eine kleinere Hefemenge einwirken lässt. Zu beachten ist auch, dass junge Zellen widerstandsfähiger sind, als ältere; das Maximum der Widerstandsfähigkeit zeigen aber die Sporen. Hefen, die bei verschiedener Temperatur gezüchtet wurden, sind gegenüber Giften auch verschieden empfindlich, auch scheint der Grad der Gärwirkung, in dem sie sich gerade befinden, eine Rolle zu spielen. *Lundberg*<sup>1)</sup> hat zum Beispiel gezeigt, dass Zyklamin ein intensives Gift für die gärende Hefe ist, während dieser Körper ohne Einfluss auf die ruhende Hefe ist.

Auf diesen Tatsachen fussend, habe ich einige Versuche über die Wirkung des Kupfers auf die alkoholische Gärung angestellt, da dieses Metall in der Gärindustrie eine so bedeutende Rolle spielt. Es wird nämlich von den Würzen und schwachen Säuren viel weniger leicht angegriffen, als z. B. Eisen.

Zur ersten Orientierung beimpfte ich vier Petrischalen mit folgenden Mikroorganismen:

1. *Saccharomyces cerevisiae* Hansen;
2. *Mycoderma vini*;
3. *Sarcina lutea*;
4. *Bacillus subtilis*.

In der Mitte der Nährgelatine- resp. Nähragarschicht plazierte ich je ein schweizerisches Zweirappenstück. Nach 10 Tagen beobachtete man:

Auf Fleischbrüheagar:

1. Normale Entwicklung.
2. Normale Entwicklung.
3. Sterile Zone von 6 mm Breite um das Geldstück herum.
4. Normale Entwicklung.

Auf Bierwürzgelatine:

- Sterile Zone um das Geldstück.  
Normale Entwicklung.

—

—

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Gärungsphysiol., 2, 223 (1913).

In den Fällen, wo das Kupfer seine Wirkung bemerkbar gemacht hat, konnte man also eine sterile Zone um das Geldstück herum beobachten, welche mit *Sarcina lutea* auf Fleischbrüheagar am ausgeprägtesten war. Die Diffusion des Kupfers macht sich übrigens durch einen grünen Hof rings um das Geldstück herum bemerkbar, so dass man also von vornherein nicht auf die Vermutung kommen kann, dass es sich um eine Fernwirkung handle.

Zum Vergleich habe ich den nämlichen Versuch auch mit Silber angestellt, und bediente mich zu diesem Zwecke schweizerischer Einfrankenstücke. Das Resultat war folgendes:

Auf Fleischbrüheagar:	Auf Bierwürzeagar:
1. Sterile Zone von 3 mm Breite um das Geldstück herum.	Normale Entwicklung.
2. Normale Entwicklung.	Normale Entwicklung.
3. Sterile Zone von 5 mm Breite um das Geldstück herum.	—
4. Sterile Zone von 3 mm Breite um das Geldstück herum.	—

Die Wirkung des Kupfers scheint also auf die untersuchten Mikroorganismen weniger ausgeprägt zu sein, als diejenige des Silbers. Hier liegt demnach das Verhältnis gerade umgekehrt wie bei den Versuchen von *Saxl* mit den Mikroorganismen des Wassers.

Nach diesen Vorversuchen studierte ich die alkoholische Gärung einer Zuckerlösung in einer Glas- und in einer Kupferschale. In beiden Fällen nahm ich 400 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Saccharoselösung mit 10 g Presshefe, wie man sie im Handel findet. Am dritten Tage betrug die Zuckerkonzentration im Kupfergefäß noch 7%, während in der Glasschale die Vergärung bereits bis auf 4,5% vorgeschritten war. Es wurden sodann Petrischalenkulturen angelegt, indem man einerseits von der Mitte der Oberfläche der gärenden Flüssigkeit und andererseits von der Peripherie gleiche Mengen Flüssigkeit entnahm, und dieselben zum Beimpfen der Schalen benützte. Es liessen sich auf diese Weise folgende Zellenzahlen bestimmen:

	In der Mitte	An der Peripherie
Kupfer . . . . .	4 255 000	4 112 000
Glas . . . . .	4 823 000	4 000 000

Ein Unterschied in der Zellenzahl scheint also bei den verschiedenen Abständen von der Metallwand nicht zu bestehen. Nach sechs Tagen wurden die Flüssigkeiten unter dem Mikroskop beobachtet und auf diese Weise festgestellt, dass die Gärung zum Abschluss gekommen war, da keine zusammenhängenden Sprossverbände mehr zu finden waren. Hierauf wurde die Zuckerkonzentration festgestellt und die Hefe durch Zentrifugieren bei 3000 Touren pro Minute während einer Viertelstunde von der Flüssigkeit

getrennt und ihr Volumen gemessen. Man konnte auf diese Weise folgende Daten feststellen:

	Zuckerkonzentration	Hefevolumen
Im Kupfergefäß . . . . .	6,0%	8 cm <sup>3</sup>
Im Glasgefäß . . . . .	1,0%	22 cm <sup>3</sup>

In der Kupferschale lässt sich also eine starke Beeinträchtigung der Gärung feststellen, welche sich sowohl in der unvollständigen Vergärung des Zuckers als auch in der geringen Menge gebildeter Hefe äussert. Der Alkohol konnte hier nicht bestimmt werden, da bereits eine Essigsäuregärung eingesetzt hatte.

Um mich den in der Praxis herrschenden Bedingungen so weit als möglich zu nähern, habe ich diesen Versuch mit Bierwürze wiederholt. Diese wurden von der Brauerei Gurten A. G. in Bern bezogen. Da sie zur Herstellung von Dünnbier bestimmt war, hatte sie nur einen Extraktgehalt von 6° Balling (6% Zucker). Sie wurde durch Zusatz von Schwefelsäure auf einen Säuregrad von 1,1 cm<sup>3</sup> Normallauge pro 20 cm<sup>3</sup> gebracht. Sowohl für den Versuch im Glasgefäß, als auch für denjenigen in der Kupferschale wurden je 400 cm<sup>3</sup> gehopfter Würze und 10 g Presshefe genommen. Am folgenden Tage war aber noch gar keine Gärung eingetreten, was vielleicht auf die zu hohe Azidität zurückzuführen ist.

Ich wiederholte deshalb diesen Versuch mit nicht angesäuerter Würze, indem ich aber im übrigen die genau gleichen Proportionen einhielt. Nach dem Zufügen der Hefe stellte man mit dem Saccharometer einen Extraktgehalt von 6,8° Balling fest. In der Kupferschale verlief die Gärung wie folgt:

	° Balling	Säuregrad für 20 cm <sup>3</sup>	Temperatur
11/III 17 Uhr	6,8	0	17,5°
12/III 8 »	3,4	0,2 cm <sup>3</sup> n-Lauge	15,0°
12/III 17 »	2,6	»	16,0°
13/III 8 »	2,5	»	15,5°

Nach beendigter Gärung wurde der Alkoholgehalt der Flüssigkeit durch Abdestillieren und Ablesung mittels eines Alkoholmeters bestimmt und zu 1,8 Volumenprozent befunden. Das Gesamtvolumen der vergorenen Flüssigkeit betrug 325 cm<sup>3</sup>. Die Hefe, wie früher durch Zentrifugieren bestimmt, ergab 11 cm<sup>3</sup>. Ein Parallelversuch in Glas ergab:

	° Balling	Säuregrad für 20 cm <sup>3</sup>	Temperatur
11/III 17 Uhr	6,8	0	17,5°
12/III 8 »	3,5	0,2 cm <sup>3</sup> n-Lauge	15,5°
12/III 17 »	2,7	»	16,0°
13/III 8 »	2,5	»	15,5°

Auch in diesem Falle war der Alkoholgehalt 1,8%, das Gesamtvolumen betrug 320 cm<sup>3</sup>, dasjenige der Hefe 12 cm<sup>3</sup>. Man hat also hier keinen deutlichen Unterschied feststellen können, wenn man das eine Mal in einem

Kupfergefäss und das andere Mal in einem Glasgefäss vergären liess. Vielleicht war die zugefügte Hefemenge zu gross, denn wir haben schon gesehen, dass die Giftwirkung durch das Verhältnis der Hefemenge zur Giftmenge bedingt ist. Andererseits wäre aber auch die Möglichkeit vorhanden, dass die Würze befähigt sein könnte, die Hefe gegen die Einwirkung des Kupfers zu schützen. Dies scheint um so wahrscheinlicher, als im vorigen Versuch mit Rohrzuckerlösung ein sehr deutlicher Unterschied konstatiert wurde, trotzdem die gleiche Quantität Hefe gebraucht worden war. Ferner darf auch nicht vergessen werden, dass diese Würze bereits in der Brauerei in Berührung mit Kupfergefässen war, und dass vielleicht aus diesem Grunde der erwartete Unterschied nicht konstatiert wurde.

Zuerst wollte ich nun den Einfluss der Hefemenge feststellen und nahm deshalb einen Versuch mit nur 1 g Hefe vor, anstatt mit 10 g, indem im übrigen wieder 400 cm<sup>3</sup> gehopfte Würze verwendet wurden. Die Vergärung des Kupfers verlief wie folgt:

	Im Kupfergefäss	Im Glasgefäss
17/III 16 Uhr	6,0° Balling	6,0° Balling
18/III 16 »	4,2° »	4,0° »
19/III 16 »	2,5° »	2,5° »
20/III 8 »	2,5° »	2,5° »

Auch betreffs der gebildeten Hefemenge war kein Unterschied festzustellen, denn dieselbe betrug in beiden Fällen 5 cm<sup>3</sup>.

Um festzustellen, ob dieses Resultat nur darauf zurückzuführen ist, dass die Würze in Kupfergefässen hergestellt worden war, bereitete ich selbst eine Würze in einem Glaskolben. Dieselbe hatte eine Konzentration von 24° Balling, wie dies auch im Brennereigewerbe der Fall ist. Indem ich mit dieser Würze vorigen Versuch wiederholte, liess sich folgende Vergärung konstatieren:

	Im Kupfergefäss	Im Glasgefäss
24/IV 16 Uhr	24° Balling	24° Balling
25/IV 8 »	19° »	19° »
26/IV 8 »	14,5 »	14,5 »
28/IV 8 »	14° »	14° »
29/IV 8 »	12° »	13° »

Der Säuregehalt, der anfänglich 0,6 cm<sup>3</sup> Normallauge auf 20 cm<sup>3</sup> Würze entsprach, war bis zum Schluss im Kupfergefäss auf 0,75 cm<sup>3</sup> und in der Glasschale auf 1,0 cm<sup>3</sup> gestiegen. Die Soerensen'sche Aminosäurezahl hatte von 3,5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Normallauge für 10 cm<sup>3</sup> der Würze nur bis zu 3,2 cm<sup>3</sup> abgenommen, und zwar sowohl im Kupfer als auch im Glas. Die in der Kupferschale vergorene Würze enthielt 1,7% Alkohol, während dieser Gehalt in der Glasschale 1,8% betrug. Es scheint also, dass die Würze als solche die ungünstige Wirkung des Kupfers aufheben kann, indem sich sehr wahrscheinlich eine Verbindung mit dem Eiweiss bildet. Wir haben ja bereits erwähnt, dass Kupfersalze Eiweiss ausfällen.

Es liess sich nun vermuten, dass mit einer dünneren Würze, entsprechend dem geringeren Eiweissgehalt, eher ein Unterschied zu beobachten sei. Ich habe deshalb voriges Experiment mit einer aus Darrmalz selbst hergestellter Würze von bedeutend schwächerer Konzentration wiederholt. Zum Vergleich nahm ich auch noch einen Versuch in einer Aluminiumschale vor, da dieses Metall auch anfängt in der Gärindustrie Verwendung zu finden. Jede Schale enthielt 200 cm<sup>3</sup> Würze, die mit je 5 g Presshefe in Gärung versetzt wurden. Der Säuregrad der Würze entsprach 0,1 cm<sup>3</sup> Normallauge pro 20 cm<sup>3</sup>. Zur Kontrolle habe ich mich auch davon überzeugt, dass die zugefügte Presshefe nicht sauer reagierte, was nicht unmöglich gewesen wäre, da sie ja bekanntlich in einer mit Milchsäurebakterien angesäuerten Würze gezüchtet wird. Zu diesem Zweck verrieb ich 5 g mit Wasser und verdünnte auf 200 cm<sup>3</sup>, wovon ich dann 20 cm<sup>3</sup> mit Normallauge titrierte, aber keine Azidität feststellen konnte. Nach vierundzwanzigstündiger Vergärung der 10-prozentigen Würze liess sich noch folgender Extraktgehalt nachweisen:

Im Glasgefäss . . . .	2,5°	Balling
Im Kupfergefäss . . . .	3,0°	»
Im Aluminiumgefäss . . . .	2,3°	»

Bei dieser Würzekonzentration macht sich also die Wirkung des Kupfers schon deutlicher bemerkbar, als beim vorigen Versuch, während die Anwendung eines Aluminiumgefässes ohne irgend welchen Nachteil zu sein scheint. Die Soerensen'sche Aminostickstoffzahl hatte von 2,5 cm<sup>3</sup> <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Normallauge auf 10 cm<sup>3</sup> Würze im Glasgefäss bis zu 0,3 cm<sup>3</sup>, in den beiden anderen Schalen bis zu 0,2 cm<sup>3</sup> abgenommen.

Da aber auch in diesem Falle die Wirkung des Kupfers weit hinter derjenigen zurückblieb, die wir mit einer Zuckerlösung beobachten konnten, so nahm ich das vorstehende Experiment mit einer Lösung von 10 g Rohrzucker in 200 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser wieder auf. Zu jedem Versuch wurden auch hier wieder 5 g Presshefe zugesetzt. Die Vergärung lieferte folgende Resultate:

			Glas	Kupfer	Aluminium
21/V	16 Uhr	°Balling	10	10	10
22/V	8 »	»	3	9	3
23/V	8 »	»	3	8	3

Der Säuregehalt in Kubikcentimetern Normallauge auf 20 cm<sup>3</sup> Gärflüssigkeit stieg wie folgt an:

			Glas	Kupfer	Aluminium
21/V	16 Uhr	°Balling	0	0	0
22/V	8 »	»	0,4	0,1	0,3
23/V	8 »	»	0,6	0,1	0,5

Ferner ist auch das Hefenvolumen durch Abzentrifugieren bei 3000 Umdrehungen pro Minute, sowie andererseits der Alkoholgehalt durch Abdestillieren und Ablesung am Alkoholometer bestimmt worden:



	Glas	Kupfer	Aluminium
Hefevolumen . . . . .	7 cm <sup>3</sup>	4 cm <sup>3</sup>	6 cm <sup>3</sup>
Volumprocente Alkohol	2‰	0,8‰	2,2‰

Die Wirkung des Kupfers tritt also in diesem Versuche wieder sehr deutlich zu Tage, während Aluminium auch in diesem Falle keinen ungünstigen Einfluss auf die Vergärung hatte.

Der nämliche Versuch wurde wiederholt, indem diesmal ein mit Seifensand gut gereinigtes Kupfergefäss verwendet wurde, um festzustellen, ob die Gärungshemmung nicht einfach auf Verunreinigungen der Kupferoberfläche zurückzuführen sei. Im übrigen blieben die Bedingungen genau die gleichen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

			Glas	Kupfer	Aluminium
26/V	9 Uhr	°Balling	10,0	10,0	10,0
26/V	17 »	»	9,5	9,5	9,5
27/V	8 »	»	7,5	8,5	7,3
27/V	18 »	»	6,0	8,0	6,2
28/V	8 »	»	4,2	8,0	4,2

Der Alkoholgehalt betrug nach vollendeter Gärung 2‰ im Glas- und Aluminiumgefäss, aber nur 0,7‰ in der Kupferschale. Das bei 3000 Touren pro Minute abzentrifugierbare Hefevolumen betrug in den beiden ersten Fällen je 5 cm<sup>3</sup>, während beim Kupfer nur 3 cm<sup>3</sup> erhalten wurden, die der zugefügten Menge entsprechen, so dass also im Kupfergefäss keine Vermehrung stattgefunden hat. Die gebildete Säuremenge war ungefähr dieselbe, wie im vorigen Versuch. Die Wirkung des gereinigten Kupfers war also die gleiche wie diejenige des nicht mit Seifensand geschleuerten Metalles; dennoch werden wir später sehen, dass es sich nicht um die Wirkung des metallischen Kupfers handelt. Auch in diesem Versuche wurde wieder bestätigt, dass Aluminium keinen ungünstigen Einfluss auf die alkoholische Gärung hat.

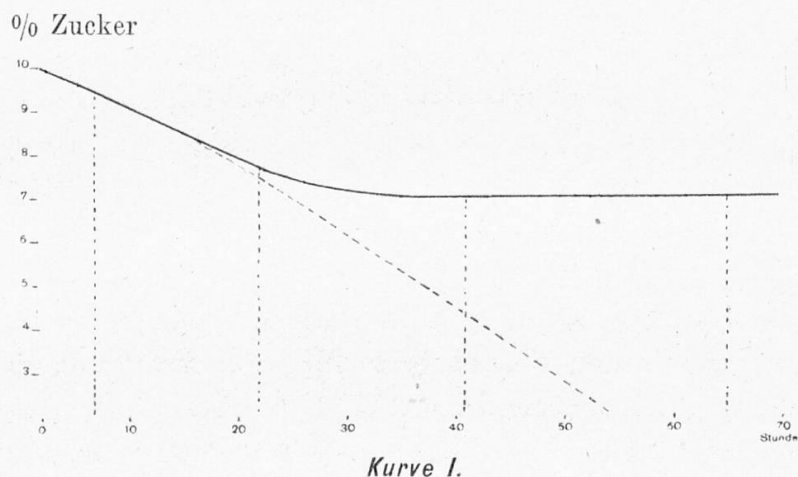
Ich wollte nun feststellen, ob eigentlich die Gärung durch Kupfer nur verzögert werde und schliesslich doch noch bis zum Abschluss gelangen könne, wenn man ihr nur genügend Zeit lasse. Auch diesen Versuch habe ich mit 200 cm<sup>3</sup> einer mit destilliertem Wasser bereiteten Saccharoselösung mit je 5 g Presshefe zur Gärung angestellt. Wie früher wurde neben dem Versuch in Kupfer ein Parallelversuch in einem Glasgefäss vorgenommen, um einen Vergleich zu haben. Dabei verlief die Gärung wie folgt:

			Im Glasgefäss	Im Kupfergefäss
2/VI	10 Uhr	°Balling	10,0	10,0
2/VI	15 »	»	9,5	9,5
3/VI	8 »	»	7,5	7,7
4/VI	8 »	»	4,8	7,5
5/VI	8 »	»	—	7,5

Diese Resultate sind in der Kurve I graphisch wiedergegeben, und man kann daraus klar ersehen, dass die Vergärung in Kupfer (ausgezogene Kurve) nach 26 Stunden vollständig zum Stillstand gelangt ist, während sie im Glasgefäss (punktirte Kurve) weiter geht. Es handelt sich also nicht bloss um eine Verzögerung der Gärung, sondern dieselbe wird nach einer gewissen Zeit überhaupt aufgehoben.

Nun handelte es sich aber darum, zu wissen, ob es wirklich das metallische Kupfer sei, welches diese Wirkung ausübt. Um diese Frage zu lösen, wurde ein von Oxyden und anderen Verunreinigungen vollständig befreites Kupfer verwendet, indem ich dazu schweizerische Zwei-

rappenstücke je 1 Minute in konzentrierte Salpetersäure legte und dann nach Abspülen unter dem Wasserhahn sofort in 20 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Rohrzuckerlösung brachte, die dann mit 0,5 g Hefe vergoren



Kurve I.

wurde. Auch hier wurde wieder ein Leerversuch ohne Kupfer angestellt und folgende Resultate erzielt:

	mit Kupfer	ohne Kupfer
Anfangsgewicht . . . . .	63,327 g	68,190 g
Endgewicht (nach 2 Tagen). . .	62,740 g	67,550 g
Gewichtsdifferenz . . . . .	0,59 g	0,64 g
Verlust durch Verdampfung (durch Leerversuch bestimmt) . . . .	0,2 g	0,2 g
Entwickelte Kohlensäuremenge .	0,39 g	0,44 g
Endveränderungsgrad . . . . .	4° Balling	4° Balling

Die in beiden Fällen entwickelte Kohlensäuremenge ist also beinahe die gleiche, das heisst die Wirkung des metallischen Kupfers ist beinahe gleich Null. Die nur mit Seifensand gereinigte Schale musste demnach noch mit Spuren von Verunreinigungen bedeckt gewesen sein. Bevor ich diesen Versuch angestellt hatte, nahm ich an, dass es sich vielleicht auch um die Wirkung von Kupfersalzen, die durch Einwirkung der im Verlaufe der Gärung sich bildenden Säuren auf das Metall entstanden sind, handle.

Man weiss ja, dass Kupfer auch durch organische Säuren in sehr schwacher Konzentration gelöst wird, wie z. B. durch die Spuren von Essig- und Milchsäure, die sich im Bier finden. Auch vermeidet man ja Speisen in offenen kupfernen Gefässen aufzubewahren. Diese Auflösung des Kupfers wird durch Anwesenheit eines Wasserstoffdepolarisators, wie Sauerstoff oder oxydierende

Säuren, begünstigt, sowie ferner durch Verminderung der Kupferionenkonzentration infolge Bildung komplexer Verbindungen oder schwer löslicher Körper, und endlich durch eine starke Wasserstoffionenkonzentration. Auch im Grünspan, der sich bei Einwirkung von Weinrückständen und Kupfer bildet, finden wir Essigsäure gebunden.

Um die Wirkung dieser Säuren auszuschalten, nahm ich Gärversuche in Gegenwart von Kalziumkarbonat vor, indem ich je 200 cm<sup>3</sup> einer Auflösung von 10 % Saccharose in destilliertem Wasser und 5 g Presshefe (Volumen = 3 cm<sup>3</sup>), sowie 5 g fein pulverisierte Kreide (Volumen = 2,5 cm<sup>3</sup>) nahm. Dabei wurde folgender Gärungsverlauf beobachtet:

			Im Kupfergefäß	Im Glasgefäß
18/VI	16 Uhr	°Balling	10,0	10,0
19/VI	11 »	»	8,5	7,0
20/VI	10 »	»	7,0	3,5
20/VI	14 »	»	6,9	2,6
21/VI	8 »	»	6,0	1,2

Trotzdem sich also Kalziumkarbonat zur Bindung der entstehenden Säuren zugegen befand, war doch die Hemmung der Vergärung im Kupfergefäß ganz ausgesprochen. Die Flüssigkeit in der Glasschale enthielt nach vollendeter Gärung 2 % Alkohol, während wir in der Kupferschale nur 0,8 % vorfanden. Im ersten Falle erhielten wir beim Abzentrifugieren 15 cm<sup>3</sup> eines Niederschlages bestehend aus Hefe und Kalziumkarbonat, während im zweiten Falle dieses Volumen 12 cm<sup>3</sup> betrug. Im Glasgefäß hatten sich also 9,5 cm<sup>3</sup> Hefe gebildet, im Kupfergefäß aber nur 6,5 cm<sup>3</sup>. Die Hemmungswirkung des Kupfers ist also nicht durch die Säuren bedingt, die sich bei der Gärung bilden können.

Vielleicht handelt es sich aber um die Wirkung von Kupferoxyden, denn bekanntlich bildet sich an der feuchten Luft auf metallischem Kupfer sehr schnell eine ganz feine Schicht von Oxyden und auch Karbonaten, welche das darunterliegende Metall gegen weiteren Angriff schützen. Um diese Frage zu studieren, habe ich je 100 cm<sup>3</sup> einer 10 %igen Zuckerlösung (in destilliertem Wasser) mit 2,5 g Presshefe (Volumen = 1,2 cm<sup>3</sup>) unter folgenden Bedingungen vergoren:

	Allein im Glas	Mit 1 g Cu <sub>2</sub> O	Mit 1 g CuO
23/VI 11 Uhr °Balling	10,0	10,0	10,0
25/VI 11 » »	3,5	10,0	3,5
Säuregrad für 10 cm <sup>3</sup> :	0,3 cm <sup>3</sup> N-Lauge	0,2 cm <sup>3</sup> N-Lauge	0,3 cm <sup>3</sup> N-Lauge
Hefevolumen:	3,0 cm <sup>3</sup>	1,2 cm <sup>3</sup>	3,0 cm <sup>3</sup>
Volumprozent Alkohol:	4,0 %	0	3,8 %

Nach vorstehenden Resultaten wäre es also das Kuprooxyd, welches auf die alkoholische Gärung eine Hemmung ausübt. Ich setzte deshalb noch einen Versuch mit verschiedenen Mengen dieses Oxydes an, indem ich je 20 cm<sup>3</sup> einer 10 %igen Saccharoselösung nahm und folgende Mengen Kuprooxyd und Presshefe dazu gab:

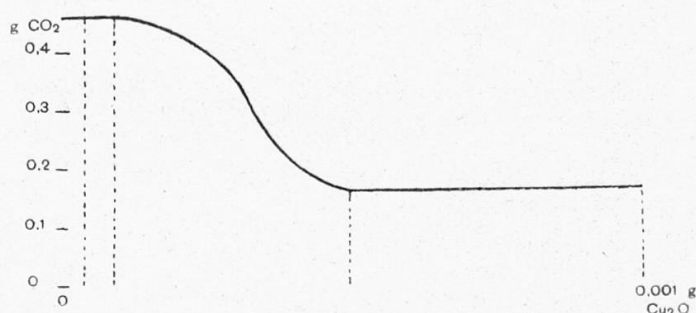
Kuprooxyd . . . . .	0	0,1 g	0,01 g	0,001 g	0,0001 g	0
Presshefe . . . . .	0	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Anfangsgewicht . . . . .	37,556	39,692	44,850	44,463	46,441	43,604
Endgewicht . . . . .	37,160	39,307	44,383	43,728	45,285	42,482
Gewichtsdifferenz . . . . .	0,396	0,385	0,467	0,735	1,156	1,122
	—	0,396	0,396	0,396	0,396	0,396
Entwickelte Kohlensäure .	—	0	0,071	0,339	0,760	0,726

Bei 0,0001 g Kuprooxyd auf 0,5 g Presshefe ist also keine Hinderung der alkoholischen Gärung mehr zu beobachten. Es scheint vielmehr, dass diese kleine Quantität eine Reizwirkung ausübt, denn die gebildete Kohlensäuremenge ist in diesem Falle sogar etwas grösser, als in jenem, wo gar kein Kuprooxyd zugegen gewesen ist. Man nimmt ja bekanntlich an, dass die Gifte bis zu einem gewissen Grade von der Zelle resorbiert werden. Dieselbe sucht dann sich derselben zu entledigen und zwar wahrscheinlich durch Bildung von Antikörpern oder auch durch Oxydation. Mit dieser vermehrten Produktion von Antikörpern oder oxydierenden Substanzen findet wahrscheinlich auch eine Steigerung der übrigen vitalen Vorgänge statt, die aber wie gesagt nur bis zu einem bestimmten Optimum geht. Wenn dann die Giftmenge noch grösser wird, so gelingt es der Zelle schliesslich nicht mehr, sich ihrer zu erwehren und sie wird abgetötet. Ich wollte nun dieses Optimum der Reizwirkung bestimmen und nahm zu diesem Zwecke die gleichen Mengen Zuckerlösung, wie zum vorigen Versuch, mit:

Kuprooxyd . . . . .	0	0,001 g	0,0005 g	0,0001 g	0,00005 g	0
Presshefe . . . . .	0	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Anfangsgewicht . . . . .	38,761	43,491	44,615	44,676	39,676	45,185
Endgewicht . . . . .	38,580	43,140	44,250	44,120	39,220	44,620
Gewichtsdifferenz . . . . .	0,19	0,35	0,36	0,56	0,56	0,56
	—	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Entwickelte Kohlensäure	—	0,16	0,17	0,47	0,47	0,47

Die graphische Darstellung dieser Resultate finden wir in Kurve II wiedergegeben. Dieselbe zeigt uns, dass wir diesmal keine Reizwirkung konstatieren können, denn bis zu 0,0001 g Kuprooxyd auf 0,5 g Hefe finden wir keine Beeinflussung der Gärung. Diese Frage ist also noch nicht als erledigt zu betrachten.

Wir haben endlich auch noch die Maximalmenge Kuprooxyd, welche die Hefe ertragen kann, bestimmt. Dieser Punkt muss nach dem vorletzten Versuch zwischen 0,01 und 0,1 g Oxyd auf 0,5 g Presshefe

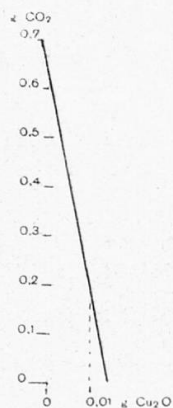


Kurve II.

liegen. Auch hier hatte man je 20 cm<sup>3</sup> einer Rohrzuckerlösung à 10 % mit folgenden Mengen Oxyd und Presshefe genommen :

Kuprooxyd . . . . .	0	0,1 g	0,075 g	0,050 g	0,01 g	0
Presshefe . . . . .	0	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Anfangsgewicht . . . . .	38,022	42,013	41,486	40,660	43,612	35,676
Endgewicht . . . . .	37,850	41,840	41,290	40,490	43,265	34,791
Gewichtsdifferenz . . . . .	0,18	0,17	0,20	0,17	0,35	0,88
	—	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Entwickelte Kohlensäure	—	0	0	0	0,17	0,70

Bis zu 0,01 g war also die Gärung vollständig verhindert. Die etwas wechselnden Zahlen bei den höheren Konzentrationen sind wahrscheinlich auf durch etwas unregelmässige Verdunstungsverluste bedingte kleine Fehler zurückzuführen. Durch die Kurve III können wir die tödtliche Kuprooxyddosis bestimmen, welche sich bei 0,014 g für 0,5 g Presshefe mit einem Wassergehalt von etwa 75 % befindet.



Kurve III.

Es wäre weiterhin auch interessant, später noch zu studieren, auf was diese Kupferwirkung beruht. Neben der Möglichkeit, dass es sich um eine Wirkung direkt auf die Hefe handle, könnte die Ursache nämlich ebenso gut darin bestehen, dass sich eine organische Verbindung mit dem Zucker bilde, der auf diese Weise unlöslich gemacht wird und so der Vergärung durch die Hefe entzogen würde.

Als Resultat der vorliegenden Untersuchungen wollen wir vorläufig festhalten, dass eine Zuckerlösung nicht in einem Kupfergefäss vergoren werden soll, während dies mit Würze angängig ist.

Einige der vorliegenden Experimente wurden unter zuvorkommender Mitarbeit von Herrn Kollegen Dr. H. Geilinger ausgeführt, wofür ich ihm sehr zu Dank verpflichtet bin.