

Krystallsystem: Monoklinisch.

Axenverhältniss: Klinodiagonale ( $a$ ) zur Orthodiagonale ( $b$ )

$$a : b = 1.0865 : 1$$

$$\text{Axenschiefe } (\gamma) = 120^{\circ} 8' 7''$$

Flächenzeichen:  $\infty P$ ,  $\infty P \infty$ ,  $oP$ .

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind nach  $p$  nadelförmig ausgedehnt, die Flächen glänzend.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene, der Axenwinkel ist spitz und die erste Mittellinie ungefähr parallel der Verticalaxe.

#### Dinitrodiphenyltrichlorquarten.

Durch Eintragen der Crotonchloralverbindung in rauchende Salpetersäure erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, schwach gelb gefärbten Tafeln, die in Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol schwer löslich sind, leicht löslich dagegen in Aether, Benzol und Chloroform. Schmilzt und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Zusammensetzung:  $C_{16} H_{11} Cl_3 (NO_2)_2$  (Gef. 26.27 pCt. Chlor, Ber. 26.53 pCt.) Giebt mit alkoholischem Schwefelammonium eine nicht untersuchte Amidobindung.

#### Diphenyltrichlorquartendisulfosäure.

Durch Erwärmen der Crotonchloralverbindung mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Das Barytsalz ist unkrystallinisch und wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt. Zusammensetzung:  $C_{16} H_{11} Cl_3 S_2 O_6 Ba$ . (Gef. 22.60 pCt. Barium, ber. 23.05 pCt.)

Die Einwirkung alkoholischer Kalilauge und anderer  $HCl$  entziehender Mittel führte zu keinem Resultat. Ueberhaupt war leider das Produkt der Einwirkung der weiteren Reagentien keineswegs erfreulicher Natur, und es wurden immer dicke, zähflüssige und nicht destillirbare Oele erhalten, so dass von einer weiteren Untersuchung des Diphenyltrichlorquartens Abstand genommen werden musste.

#### 412. Friedr. Mohr: Ueber Alkoholgährung.

(Eingegangen am 30. October.)

Ueber diesen Gegenstand ziehen sich schon eine Anzahl Abhandlungen durch diese Berichte, ohne dass darüber ein zuverlässiges Resultat erstattet worden wäre. Die Veranlassung dazu gab ein Artikel von Hrn. Oscar Brefeld (d. Ber. 1874, S. 281), worin er, entgegen allen bisherigen Erfahrungen, den Satz aufstellt, dass die Alkoholhefe zu ihrer vegetativen Entwicklung und Vermehrung des freien Sauerstoffs in gleicher Weise wie andere Pflanzen nöthig habe.

Dieser Satz ist absolut falsch und durch Erfahrung und exacte Versuche vollständig widerlegt, und zwar lange vor dem Erscheinen des ersten Aufsatzes von Brefeld. Es scheinen demselben aber die sehr genauen Versuche früherer Forscher unbekannt geblieben zu sein, und da auch die Gegner von Brefeld's Ansicht nicht davon sprechen, so habe ich den Vortheil, ohne auf die Discussion dieser Frage in diesen Berichten einzugehen, meine Behauptung aus älteren Thatsachen zu beweisen.

Zunächst die Erfahrung. Wenn ein Fuder guten Traubenmostes von 20 pCt. Zuckergehalt regelmässig in Gährung geräth, so dauert diese Gährung 3 bis 4 Wochen ununterbrochen fort. Es bilden sich neue Hefenzellen bis zu Ende, und die früheren sterben ab und fallen als Drub zu Boden. Schliesst man das Fass mit einem guten Korke, in welchem eine doppelt gebogene Glasröhre von 5—6 Mm. Weite angebracht und aussen in Wasser getaucht ist, so ist jeder Zutritt von Sauerstoff abgeschnitten, und die Kohlensäureblasen durchdringen das Wasser mit dem Geknatter eines Trommelwirbels.

Die 1000 Liter Most enthalten 200 Kilogr. Traubenzucker, und nach dem Verhältniss von 198:88 entwickeln dieselben 88.9 Kilogr. Kohlensäure. Nimmt nun 1 Gr. Kohlensäure bei 0° und 760 Mm. Bar. ein Volumen von 0.50848 Liter ein, so geben obige 88900 Gr. Kohlensäure ein Volumen von 45.204 Liter und bei einer Kellertemperatur von 10° R. nehmen sie ein Volumen von 46.899 Liter ein. Ein Fuder Most entwickelt also nahezu 47 Fuder Kohlensäure. Diese Kohlensäure ist nach wenigen Tagen kräftiger Gährung vollkommen rein und wird von Aetzkali ganz verschluckt. Wie sollte es nun möglich sein, dass bei einer Temperatur von 22—24° R., und bei der Entwicklung dieser Kohlensäure in unendlich feinen Bläschen nicht aller Sauerstoff ausgeführt und ausgewaschen wäre. Es haben sich also in der letzten Zeit der Gährung doch immer noch Hefenzellen gebildet und sind auch durch die vollendete Gährung verbraucht worden. Die Gährung wird unterbrochen, wenn es entweder an Hefe oder Zucker fehlt, und im Falle beide nicht fehlen, durch die Zunahme des Alkohols. Bei unserer Kellertemperatur geht die Gährung selten über 12—13 pCt. Alkohol, in wärmeren Kellern und im Süden 2 bis 3 pCt. höher. Diese Erfahrungen werden in jedem Weinlande jedes Jahr tausendmal wiederholt und sind so beweisend, wie ein eigens angestellter Versuch.

Ganz entscheidend sind aber die Versuche von van den Broek, Prof. d. Phys. u. Chem. zu Utrecht, aus dem Jahre 1858, welche in Liebig's Annalen, 115, 75, mitgetheilt sind. Derselbe füllte kleine Medicingläser mit Quecksilber und erhitzte diese in einem Sandbade bis etwas unter den Siedepunkt des Quecksilbers, brachte sie dann in das Vacuum unter beständiger Erschütterung, so lange sich noch eine

Luftblase wahrnehmen lies. So verbreitet wurden diese Gläser in vorher bis fast zum Sieden erhitztem Quecksilber umgekehrt und befestigt. Nun schnitt er von einer reifen Traubenbeere mit einem erhitzten Messer ein kleines Segment ab, und drückte unter dem Quecksilber den Saft der Beere aus, der sogleich in dem Glase in die Höhe stieg. So wurde fortgefahren bis eine genügende Menge Saft ohne jede Luftblase in den Gläsern enthalten war. Der Saft hielt sich jahrelang ohne Veränderung, und es wurde dadurch die Thatsache bestätigt, dass ohne Keime keine Gährung eintrat. Reiner Sauerstoff aus chloresurem Kali und filtrirter Luft bewirkten ebensowenig Gährung, und es wurde dadurch in den schon damals herrschenden Ansichten nichts geändert, auch ist dies soweit nicht gegen O. B. gerichtet. Um nun die Wirkung von Hefezellen ohne Sauerstoff zu erforschen, brachte van den Broek reife Traubenbeeren in einen Kolben, der mit einer Kautschukkappe geschlossen war, durch welche zwei rechtwinklich gebogene Glasröhren luftdicht hindurch gingen. Die im Kolben enthaltene Luft wurde einmal mit Kohlensäure, ein andermal mit Wasserstoff verdrängt und dann die Traubenbeeren zerdrückt. Alle unter diese Umstände gebrachten Traubensäfte, sich selbst in einer Atmosphäre überlassen, welche, soweit es auf die beschriebene Art möglich war, von gemeiner Luft befreit war, kamen in Gährung, wie wenn sie in freier Luft gestanden hätten, und es schieden sich primitive Hefezellen ab. Nach 3 oder 4 Tagen, als die Gährung aufgehört hatte, öffnete er den Kolben und saugte mit einer unten etwas umgebogenen Röhre eine kleine Menge der Hefezellen auf und liess sie augenblicklich unter die vorbereiteten mit ruhigem Traubensaft gefüllten Gläser im Quecksilber steigen. Ohne Ausnahme begann nun die Gährung in allen 12 Gläsern im Verlauf von einer oder zwei Stunden, und nach einigen weiteren Stunden war der darin enthaltene Saft durch das entwikelte Kohlensäuregas ausgetrieben.

In einer andern Abhandlung (Liebig's Annalen 115, 238) hat Hermann Hoffmann den Beweis geliefert, dass conservirter Most durch trocknes Abschabsel von einer Traubenbeere in einer umgekehrten Glasröhre alsbald in Gährung übergeht. Alle diese Thatsachen beweisen unzweifelhaft, dass zum Wachstum von Hefe Sauerstoff nicht erforderlich ist.

Hr. Brefeld hat aber gar keine Beweise beigebracht, um seinen Satz von der Unentbehrlichkeit des Sauerstoffs festzustellen. Dies würde ihm auch wohl sehr schwer gefallen sein, denn der gewöhnliche Verlauf der sog. geschlossenen Gährung beweist in unzähligen Fällen und im Grossen, dass die Gährung auch ohne Sauerstoff eintreten und bis zu Ende fortschreiten kann. Diesen Thatsachen gegenüber können die Culturversuche Brefeld's von wenigen Hefezellen unter dem Deckglase des Mikroskops gar nicht in's Gewicht fallen.

Wenn er das Fortleben seiner Hefezellen in einem Strome von Kohlensäure einem kleinen Gehalte derselben an Sauerstoff zuschreibt, so ist das eine blosser Behauptung, welche von den obigen Thatsachen widerlegt wird. Es ist demnach der zweite Satz von Brefeld. „Bei Luftabschluss, beim Abschluss vom freien Sauerstoff kann die Hefe nicht wachsen“, ein offener Irrthum, der in die Praxis der Gährung eine grosse Verwirrung bringen könnte.

Sodann sagt er: 5) Die nicht wachsende, vom Zutritt des freien Sauerstoffs abgeschlossene lebende Hefe erregt in Zuckertlösung alkoholische Gährung.

Das ist Alles schon dagewesen und zwar in viel bestimmterer Form. Im Jahre 1860 hat Friedrich Anthon in Dingler's polyt. Journal (157, 220) den Satz aufgestellt, dass die Bildung der Hefe das Resultat eines Vegetationsprocesses sei, der mit der unmittelbaren Bildung von Alkohol gar nichts zu schaffen habe, dass dagegen die Hefenwirkung in Bezug auf geistige Gährung das mit dem Absterben, Verwesens der lebenden Hefenspitze zusammentreffende und dadurch bedingte Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure sei.

Wir haben in der Wein- und Biergährung zwei ganz gleiche, aber in den Verhältnissen der Stoffe sehr verschiedene Vorgänge. Beim Traubenmost haben wir viel Zucker und wenig Albuminstoffe, bei der Bierwürze haben wir wenig Zucker und viel Albuminstoffe. Die Folge ist, dass bei der Weingährung alle Hefestoffe verbraucht werden und als unthätige Hefe, Drob, zu Boden zu fallen. Bei der Bierwürze entsteht neben den zur Gährung verbrauchten Hefezellen eine grosse Menge frisch gebildeter und wegen Mangel an Zucker nicht mehr verwendbarer Hefezellen. Diese obergährige Hefe, welche literweise oben abfliesst, kann in reinem Zucker Gährung erregen. Wäscht man die Bierhefe mit destillirtem Wasser aus, um jede Spur löslicher Albuminstoffe zu entfernen, und vermischt man sie mit einer reinen Lösung von Rohr- oder Traubenzucker, so geräth dieser in Alkoholgährung und wird vollständig in Alkohol und Kohlensäure umgesetzt, wenn die Menge der Hefe genügend war, und auch so viel Wasser vorhanden war, dass die Gährung nicht durch den gebildeten Alkohol (10 bis 12 pCt.) zum Stehen gebracht wird. Hier kann von einer Bildung von Hefe keine Rede sein, weil keine Albuminstoffe mehr vorhanden waren. War der Zucker in genügender Menge vorhanden, so ist die Hefe vollständig todt und kann keine fernere Gährung bewirken. Ein alter Versuch von Thenard hat gezeigt, dass die Trockensubstanz der Hefe nur  $1\frac{1}{2}$  pCt. von dem Gewicht des vergohrenen Zuckers betrage. Es ist also der Satz richtig, dass die Bildung der Hefe nichts mit der Alkoholgährung zu schaffen habe, denn in der Bierwürze entsteht sehr viel Hefe, aber wenig Alkohol, und im Weinmost ist nach der Gährung viel Alkohol und gar keine frische Hefe vorhanden. Der

obige Satz in der Arbeit von Brefeld ist demnach nicht geradezu unrichtig, aber doch weit überholt. Hierdurch ist dann auch die Aeusserung von Moritz (d. Ber. S. 158), dass Hefenwachsthum und Gährung in einer gewissen directen Proportionalität stehen, widerlegt. Wie wenig richtig Brefeld den eigentlichen Verhalt der Sache erkannt hat, geht aus seiner letzten Aeusserung (d. Ber. S. 1068) hervor, wonach „Hefekeime und entwickelte Hefe ein und dasselbe sind, und dass zwischen Entwickeln und Vermehren physiologisch kein prinzipieller Unterschied bestehe.“ Es würde daraus folgen, dass eine Dattel mit einem Dattelbaume gleichbedeutend wäre, und dass das Reifen eines Weizenkornes dem Wachsen einer Aehre gleichkäme. Sodann bekämpft Brefeld die Ansicht, dass die Hefe statt freien Sauerstoff für ihre Entwicklung und Vermehrung gebundenen Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verbindungen, wie etwa aus Zucker, entnehmen könne. Hier scheint er sich eine vergebliche Mühe zu machen, denn diesen Satz hat Niemand behauptet. Man weiss ja gar nicht einmal, ob die fertige Hefe mehr Sauerstoff enthalte, als die Albuminstoffe, aus denen sie entsteht, und hat danach gar kein Bedürfniss einen Ueberschuss von Sauerstoff zu erklären. Nun beträgt die Hefe nur einen sehr kleinen Theil (0.015) vom Zucker, und der Zucker geht nach seiner Formel in Alkohol und Kohlensäure auf. Ueber die Zusammensetzung der Hefe, welche aus einer stickstofffreien Hülle und einem stickstoffhaltigen Inhalte besteht, können wir schon aus dem Grunde nichts wissen, weil wir Inhalt und Hülle nicht trennen können; dagegen ist sehr zu vermuthen, dass der Albumingehalt der Hefezelle qualitativ mit dem Albumin der Pflanzen übereinstimme, nach Analogie der Ernährung der Thiere.

Ob sich Hefezellen aus Albuminstoffen auch ohne Gegenwart von Zucker bilden könne, ist nicht ermittelt und sogar zweifelhaft, denn einerseits bedarf die Hefe eines stickstofffreien Körpers zur Bildung ihrer Hülle, andererseits können wir die Hefe nur aus der Alkoholgährung unzweifelhaft erkennen, die ohne Zucker nicht stattfinden kann.

Endlich macht sich Hr. Brefeld viel mit der Affinität der Hefe zum Sauerstoff zu schaffen und sagt in seiner Abhandlung vom 25. Juli 1873: „7) Die Hefezelle hat eine grosse Anziehung zum freien Sauerstoff; sie vermag in Kohlensäure zu wachsen, die weniger als  $\frac{1}{6000}$  Volum freien Sauerstoff enthält, und den Sauerstoff vollständig aufzunehmen. Die Hefe ist durch diese Eigenschaft als ein äusserst feines Reagens auf Sauerstoff anzusehen.“

Dieser Satz ist in der That neu, aber nicht wahr. Die Hefe hat als ein eiweissartiger Körper nicht mehr Anziehungskraft zum Sauerstoff, als die andern Albuminstoffe. Der freien Luft ausgesetzt bietet sie den ergiebigsten Boden einer reichlichen Schimmelbildung. Dazu gehören aber neue Schimmelsporen und die Hefe giebt dann nur den

Stoff zu dem Schimmel ab. Die Schimmelsporen können sich in zwei verschiedenen Formen entwickeln: 1) bei Gegenwart von Luft als Schimmel; 2) bei Abschluss von Luft in albuminösen Flüssigkeiten als Hefepilz. Den Beleg dazu bietet der Aepfelbrei und der rothe Wein. Wenn die süßen Aepfel behufs der Weinbereitung zerstoßen oder zerquetscht sind und einen steifen Brei bilden, so beginnen sie bald zu schimmeln. Mengt man aber den Schimmel mit der ganzen Masse unter, so beginnt im Innern des Breies die Alkoholgährung und mit der Entwicklung der Kohlensäure hört die Schimmelbildung vollständig auf. Schimmel wächst nur in sauerstoffhaltiger Luft. Welchen Antheil der Sauerstoff an diesem Lebensvorgang nimmt, ist unbekannt. Das Schimmeln fand oben nur statt, weil die Sporen in der steifen Masse nicht untersinken konnten. Beim rothen Wein fangen die zerquetschten Beeren sogleich an in Alkoholgährung überzugehen. Dies geschieht in stehenden Fässern oder Kufen, die oben nur mit einem Deckel und zwischengelegten Tuche bedeckt sind. So lange reichliche Kohlensäurebildung stattfindet, zeigt sich nicht die kleinste Spur von Schimmel. Nach drei Wochen, wo die Gährung zu Ende geht und Luft durch Diffusion in den leeren Raum der Kufe eintritt, zeigt sich wieder Schimmelbildung. Der Kahl, jene weisse Schichte auf jungem Weine, entsteht nur in lufthaltigen Fässern und ist nur reiner Schimmel. Lässt man die Luft durch Baumwolle in das Fass treten, so entsteht kein Kahl, und die durch den Sauerstoff veränderten Albuminstoffe schlagen sich nieder, aber nicht als Hefe. Weine, welche keine Albuminstoffe mehr enthalten, ziehen auch keinen Kahl, so Sherry, Madeira, alter Rheinwein. Dass die Hefezelle in einer Kohlensäure leben könne, welche weniger als  $\frac{1}{60000}$  Volumen Sauerstoff enthalte, ist von Hrn. Brefeld nur so hingesezt, weil er einmal den Sauerstoff als zu ihrem Leben nothwendig erklärt hat. Wenn 1 Vol. Traubenmost 47 Volume Kohlensäure entwickeln kann, so muss sich das Verhältniss in jedem Augenblicke ändern; und wenn die Hefe den Sauerstoff soll vollständig aufnehmen können, so müsste damit auch die Gährung stille stehen. Ganz entgegengesetzt sehen wir ein Fuder Most fast drei Wochen chemisch reine Kohlensäure entwickeln. Es ist also unbegreiflich, wie Hr. Brefeld, ohne Beweise beizubringen, immer wieder auf seine erste Behauptung zurückkommt, als wenn daran das Geringste gelegen wäre, das letzte Wort zu behalten. Was Hr. Brefeld pflanzenphysiologische Untersuchungen nennt, sind blosser Behauptungen ohne Unterlage und ohne Kenntniss dessen, was schon da gewesen ist. Wir wissen nun eigentlich von der Alkoholgährung nicht mehr, als dass sie mit dem Zerfallen der Hefezellen in einem geraden Verhältniss steht. Wie und warum das geschieht, wird uns wohl noch lange, wie alle vitalen Vorgänge, ein Geheimniss bleiben.