

354. Alb. Fitz: Ueber die Gährung des Glycerins.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 19. August; verl. in d. Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Redtenbacher fand 1846,¹⁾ dass Glycerin mit viel Wasser und etwas Bierhefe versetzt, in Gährung geräth, die mehrere Monate andauert. Es findet eine schwache Gasentwicklung statt und die Flüssigkeit wird sauer; von Zeit zu Zeit wurde mit Soda neutralisirt. Nach Beendigung der Gährung wurde abgedampft, mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Die flüchtige Säure wurde in das Silbersalz übergeführt und gab Zahlen, die auf propionsaures Silber stimmten. Aus der Mutterlauge wurde ein Silbersalz erhalten, dass Redtenbacher als ein Doppelsalz von essigsauerm und propionsauerm Silber anspricht. Redtenbacher bemerkt noch, dass seine Propionsäure auf dem gesättigten wässrigen Destillat in kleinen Oeltröpfchen aufschwimme, also nicht in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar sei. Leider macht er gar keine Angaben über die Quantitäten von Glycerin, Wasser, Bierhefe und Propionsäure.

Eine Bestätigung der Redtenbacher'schen Angaben von anderer Seite ist seitdem nicht erfolgt.

Neuerdings erhielten Ross,²⁾ sowie Armstrong und Brown²⁾ bei Wiederholung des Redtenbacher'schen Versuches nur negative Resultate.

Berthelot fand 1856³⁾, dass Glycerin mit Wasser, Kreide und Casein oder einem ähnlichen Körper versetzt und einer Temperatur von 40^o C. ausgesetzt, in Gährung geräth, die Monate lang andauert. Die Gährung rührt nach Berthelot nicht von einem organisirten Fermente her. Aller oder fast aller Stickstoff des Fermentes (des Caseins) soll sich in freiem gasförmigen Zustand entwickeln. Als Gahrungsprodukt giebt Berthelot Alkohol an.

Pasteur macht in den kürzlich erschienenen Etudes sur la bière S. 296 eine kurze Notiz über Glyceringahrung; dieselbe bezieht sich auf die Entwicklungsgeschichte des organisirten Fermentes; über die Gahrungsprodukte macht er keine Angaben.

Sonst liegen meines Wissens keine Literatur-Angaben über Glyceringahrung vor.

¹⁾ Ann. Chem. Ph. Bd. 57, S. 174.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 509 und Journal of the chemical Society 1876, Maiheft, S. 651.

³⁾ C. r. Bd. 43, S. 238 u. Bd. 44, S. 702, sowie Ann. Chim. Phys. 3. serie Bd. 50, S. 322.

Säet man in eine Gährflüssigkeit, die zusammengesetzt ist aus

2000	Thl. Wasser
100	- Glycerin ¹⁾
1	- phosphorsaures Kali
0.5	- schwefelsaure Magnesia
2	- Pepsin germ. ²⁾
20	- kohlensaurer Kalk

eine Spur eines Schizomyceten ³⁾, den ich später beschreiben werde, und bringt die Gährflasche in einen Thermostat, der auf 40° C. eingestellt ist, so vermehrt sich der Schizomycet rapid; am nächsten Tage, spätestens nach 2 Tagen tritt energische Gährung ein. Es entwickelt sich Kohlensäure und Wasserstoffgas ⁴⁾. Nach 10 Tagen ist die Gährung beendet. Man giesst die Flüssigkeit vom kohlensauren Kalk ab und unterwirft sie der Destillation. Mit den Wasserdämpfen geht ein auf dem Wasser schwimmendes Oel über, das bei fortgesetzter Destillation sich wieder löst. Man unterbricht die Destillation, wenn sich keine Tropfen und Streifen mehr am Eingang des Kühlers zeigen. Das Destillat wird noch mehrmals destillirt, und so der grösste Theil des Wassers entfernt. Das Oel wird mit der Pipette abgehoben, die restirende Flüssigkeit mit Pottasche behandelt, wobei von Neuem Oel abgeschieden wird; durch Destillation der gesättigten Pottaschelösung erhält man nochmals eine kleine Menge. Durch wiederholtes Behandeln mit frisch ausgeglühter Pottasche wird es völlig getrocknet und destillirt, es siedete von 80 bis 120°. Der systematischen, fractionirten Destillation von 5 zu 5 Grad unterworfen, trennt es sich alsbald in 2 Fraktionen, eine kleine, von 78—85° siedend, und eine grosse, von 114—118° siedend. Die Fraktionen zwischen 85 und 114 schrumpfen zu wenigen Tropfen zusammen. Die Menge der ersten

¹⁾ Das angewandte Glycerin zeigte sich bei der Prüfung als rein.

²⁾ Zugesetzt als Nährstoff, nicht als Ferment.

³⁾ Von Alkoholgährungspilzen wird Glycerin nicht in Gährung versetzt; ich wählte zu dem Versuch *Mucor racemosus*, der leicht schizomycetenfrei zu cultiviren ist. Der Pilz wächst auf und in der Flüssigkeit; in letzterer, so lange freier Sauerstoff darin ist. Nach mehreren Wochen wurde die Flüssigkeit untersucht; es war keine Spur Alkohol und keine flüchtige Säure gebildet worden. Der Pilz assimilirt und verbrennt das Glycerin, erregt aber keine Gährung.

Ist das Glycerin nicht stark mit Wasser verdünnt, so wirkt es wasserentziehend und tödtet die Aussaat.

⁴⁾ In letzter Zeit wurden über Reduction von Nitraten zu Nitriten durch Bakterien verschiedene Mittheilungen veröffentlicht von Meusel, Traube, Griessmayer, Schaer.

Die Sache ist wohl einfach so: Bei einer Klasse von Schizomyceten-Gährungen wird Wasserstoff frei; derselbe reducirt die Salpetersäure; mit den Schizomyceten direkt hat die Reduction nichts zu thun; sie ist ein secundärer Process.

Uebrigens hat bereits 1959 Pasteur die sogenannte Salpetrigsäuregährung, die manchmal bei Rübenmelassen vorkommt, in gleicher Weise erklärt. (Bull. société chimique de Paris 1859, Sitzung vom 11. März.

Fraktion zur zweiten verhält sich wie 1 zu 5. Die erste Fraktion ist offenbar Aethylalkohol, verunreinigt durch eine kleine Menge des höher siedenden Körpers.

Die Fraktion 114—118 wurde nochmals mit frisch ausgeglühter Pottasche behandelt und in Fraktionen von 1 zu 1 Grad destillirt. Von 114—116 ging jetzt sehr wenig über; die Hauptmenge siedete constant von 116—117° (Thermometer ganz in Dampf).

Die Verbrennung ergab:		Butylalkohol verlangt:	
C	64.40	C	64.86
H	13.72	H	13.51.

Einige Gramm des Körpers wurden mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, die flüchtige Säure abdestillirt, und das Kalksalz dargestellt; durch fraktionirte Fällung mit salpetersaurem Silber wurden 2 Silbersalze erhalten. Das erste gab 54.8 pCt. Silber, das zweite 55.5. Buttersaures Silber verlangt 55.4.

Das Kalksalz selbst zeigte die bekannte Reaction des normalbuttersauren Kalkes in schönster Weise.

Normalbuttersaurer und isobuttersaurer Kalk unterscheiden sich besonders noch durch den Krystallwassergehalt. Normalbuttersaurer Kalk enthält 7.76 pCt. Wasser, isobuttersaurer Kalk 29.60 pCt.; der letztere verwittert über Schwefelsäure.

Die Lösung des Kalksalzes wurde an der Luft verdunstet, zerrieben, einige Tage stehen gelassen, und bei 110° getrocknet; es verlor 8.5 pCt. Wasser. (Der Ueberschuss von 0.8 ist auf Rechnung von hygroskopischer Feuchtigkeit zu setzen; über Schwefelsäure war absichtlich nicht gestellt worden, da isobuttersaurer Kalk dabei verwittert, und der Versuch entscheiden sollte, welches von beiden Salzen vorlag.)

6 Gr. wasserfreier Roh-Alkohol wurden mit rothem Phosphor und Jod in das Jodür verwandelt; bei der fraktionirten Destillation ging die Hauptmenge bei 127—130° über; die Anwesenheit von ein wenig Aethyljodür drückte den Siedepunkt ein wenig herunter. Normalbutyljodür siedet bei 129.6°; Isobutyljodür bei 121°.

Wie oben bemerkt, siedet der bei der Gährung des Glycerins erhaltenen Butylalkohol bei 116—117°. Normalbutylalkohol siedet bei 116.9°; Isobutylalkohol bei 108.4°. Der bei der Gährung des Glycerins entstehende Butylalkohol ist somit normaler.

Aus 260 Gr. wasserfreiem Glycerin wurde erhalten 23½ Gr. wasserfreier Roh-Alkohol, wovon $\frac{5}{8}$ also nahe an 20 Gr. Normalbutylalkohol waren. 100 Gr. Glycerin lieferten demnach 7.7 Gr. Normalbutylalkohol.

Die Glyceringährung ist eine empfehlenswerthe Methode zur Darstellung von Normalbutylalkohol, welcher 1869 von Lieben und

Rossi, sowie von Linnemann entdeckt und auf ziemlich umständlichem Wege dargestellt wurde.

Es ist jetzt nicht mehr zulässig, den Isobutylalkohol als „Gährungs“-Butylalkohol schlechtweg zu benennen.

Es erscheint mir wahrscheinlich, dass auch der von Pasteur 1865¹⁾ bei Buttersäuregärungen, wobei er von milchsaurem Kalk ausging, manchmal erhaltene Butylalkohol normaler ist. Pasteur macht keine Angaben über die Eigenschaften dieses Butylalkohols und über seine Identität oder Verschiedenheit von dem damals als normalen angesehenen bei 108° siedenden Isobutylalkohol.

Ueber die Bildung von normalem Butylalkohol bei der Gärung des Glycerins mache ich mir vorläufig folgende Vorstellung. Von 2 Glycerin-Molekülen trennt sich je ein Kohlenstoffatom ab in Form von CO₂; die Reste verbinden sich zu Normalbutylalkohol²⁾, wobei 1 Molekül Wasser abgeschieden und 2H₂ frei wird. Findet ein Rest keine Gelegenheit, sich mit einem zweiten Rest zu verbinden, so entsteht Aethylalkohol, wobei H₂ frei wird.

Nach dem Abdestilliren des Normalbutylalkohols wurde die rückständige Gährflüssigkeit mit einer angemessenen Menge Salzsäure versetzt und destillirt, um die flüchtige Fettsäure zu gewinnen³⁾, und die Destillation nach erneutem Zusatz von Wasser öfter wiederholt. Das erste Destillat ist schwach milchlich mit einigen aufschwimmenden Oeltröpfchen, die folgenden klar. Die Destillate wurden mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt, ein wenig aufgeköcht, von überschüssigem kohlen-sauren Kalk abfiltrirt und eingedampft.

Es wurden Silbersalze dargestellt, theils durch vollständiges Fällern mit Silberlösung und fraktionirtes Ausrystallisirenlassen, theils durch fraktionirte Fällung. Die Silberbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

Fraktionirtes Ausrystallisiren.	Fraktionirte Fällung.		
1) 54.5	1) 53.9	Capronsäure verlangt	48.4
2) 55.7	2) 54.9	Buttersäure	- 55.4
3) 55.7	3) 55.2.		

Das Salz, welches zuerst ausrystallisirte, und das welches zuerst fraktionirt gefällt wurde, hatte ein körnig-sandiges Aussehn, die folgenden Salze waren ein voluminöses Haufwerk von Krystallnadeln, die dendritisch angeordnet waren.

Das Kalksalz zeigte die Reaction des normalbuttersauren Kalkes.

¹⁾ Bull. soc. chim. und Etudes sur la bière, S. 297.

²⁾ Die Bildung von Aldol aus 2 Molekülen Aldehyd giebt dieser Vorstellung eine Stütze.

³⁾ Bei gehöriger Verdünnung geht keine Spur Salzsäure über: Fittig, mündliche Mittheilung.

Die bei der Gährung des Glycerins entstehende flüchtige Säure ist also Normalbuttersaure, mit einer kleinen Beimengung einer höheren Fettsäure, wahrscheinlich Capronsäure.

Aus 260 Gr. wasserfreiem Glycerin wurden erhalten 31.9 Gr. bei 100^o getrockneter, normalbuttersaurer Kalk. 100 Gr. Glycerin lieferten 12.3 Gr. wasserfreien normalbuttersauren Kalk.

Weiteres in einer späteren Mittheilung.

Resultat: Glycerin lässt sich bei Anwesenheit von kohlen-saurem Kalk bei 40^o C. durch einen Schizomyceten in Gährung versetzen.

Die Hauptprodukte der Gährung sind ausser Kohlen-säure und Wasserstoff Normalbutylalkohol und Normalbuttersaure. Nebenbei entstehen in ganz kleiner Menge Aethylalkohol und eine höhere Fettsäure, wahrscheinlich Capronsäure.

355. Alb. Fitz: Ueber alkoholische Gährung.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 19. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

A. *Mucor racemosus*.¹⁾

Das Pilzmaterial habe ich seiner Zeit im hiesigen botanischen Institut rein cultivirt; es ist frei von *Mucor Mucedo*.

1) Milchzucker und invertirter Milchzucker. Eine Gahrflussigkeit, die aus 125 CC. Wasser, 8 Gr. Milchzucker und kleinen mengen Nährstoffen bestand, wurde mit einer Aussaat von *M. racemosus* versehen. Der Pilz entwickelt sich auf der Oberfläche und in der Flüssigkeit, solange freier Sauerstoff darin ist. Nach mehreren Wochen wurde die Flüssigkeit abdestillirt; das Destillat enthielt keine Spur Alkohol.

Der Pilz vermag Milchzucker nicht in Gährung zu versetzen.

16 Gr. Milchzucker wurden mit verdünnter Schwefelsäure invertirt, die Schwefelsäure mit kohlen-saurem Kalk entfernt, die Flüssigkeit auf 300 CC. gebracht, die nöthigen abgewogenen kleinen Mengen Nährstoffe zugesetzt und die Aussaat vorgenommen.

Nach 4 Wochen wurde abdestillirt. Das Destillat enthielt 5.5 Gr. Zucker; es waren also circa 11 Gr. Zucker vergohren, weit mehr als die Hälfte; bei längerer Dauer wäre ohne Zweifel die ganze Zuckermenge vergohren.

Aus den beiden Versuchen geht zugleich hervor, dass Milchzucker nicht durch *M. racemosus* invertirt wird, im Gegensatz zum Rohrzucker.

¹⁾ In einer früheren Mittheilung (diese Berichte VI, S. 48) nannte ich den gahrungserregenden Pilz *Mucor Mucedo*; diese Bezeichnung ist unrichtig; sie ist umzuändern in *Mucor racemosus*.