

Monotolylarsinsäuren $C_7H_7 \cdot AsO \cdot (OH)_2$. Die beiden isomeren Säuren wurden aus den Tetrachloriden durch Zersetzen mit Wasser dargestellt; beide sind ziemlich leicht in heissem, namentlich Salzsäurehaltigem Wasser, sowie sehr leicht in Alkohol löslich, und lassen sich daraus leicht in farblosen Krystallen erhalten.

Die (Orto-) Monotolylarsinsäure bildet aus Wasser krystallisiert feine, verfilzte Nadeln, die auf 152° erhitzt zu erweichen beginnen und bei $159-160^\circ$ völlig zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes, das man durch Fällen einer, mit reinem Aetznatron neutralisirten Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber als weissen, amorphen Niederschlag erhält, ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7 \cdot AsO(OH)_2$
Wasserstoff	4.22 pCt.	4.17 pCt.
Kohlenstoff	38.84 -	38.88 -

im Silbersalz:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7 \cdot AsO(OAg)_2$
Silber	50.23 pCt.	50.23 pCt.

Die (Para-) Monotolylarsinsäure krystallisiert aus Wasser in farblosen, etwa 2 cm langen, dünnen Nadeln, die beim Erhitzen weder schmelzen noch erweichen; steigert man die Temperatur bis gegen 300° , so färbt sich die Säure unter Zersetzung allmählig braun. Eine Verbrennung lieferte folgendes Ergebniss:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7 \cdot AsO(OH)_2$
Wasserstoff	4.47 pCt.	4.17 pCt.
Kohlenstoff	38.81 -	38.88 -

Das durch Wechselersetzung erhaltene Silbersalz bildet einen amorphen, weissen Niederschlag, der beim Kochen mit Alkohol krystallinisch wird, sich aber dabei stets etwas braun färbt; eine Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7 \cdot AsO(OAg)_2$
Silber	50.18 pCt.	50.23 pCt.

Carlsruhe, October 1878.

498. Alb. Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erythrit.

Ein früherer Versuch mit Erythrit¹⁾ war durch das Auftreten des SH_2 -Spaltpilzes gestört worden; wiederholte Versuche verliefen dagegen ganz glatt.

¹⁾ Diese Berichte X, 45.

Bei den Vorversuchen (100—200 ccm Flüssigkeit) wurde als erste Rohaussaat Kubekremente (eine Messerspitze voll) genommen ¹⁾. Von dem ersten gelungenen Vorversuch wurde nach eingetretener Gährung ein Tropfen in einen zweiten Vorversuch ausgesät und von diesem ein Tropfen in den Hauptversuch, so dass bei letzterem die Substanzen der Kuhekremente vollständig eliminiert waren.

In der gährenden Flüssigkeit entwickelte sich ein Gemenge von Spaltpilzen, von denen man im Zweifel sein kann, welcher der eigentliche Gährungserreger ist.

Dem Auge am auffälligsten waren Zellen von Birnform, die gegen Ende der Gährung in Citronenform übergehen. Diese Zellen sind 1.5 Mikro-mm breit und 2.5—2.8 Mikro-mm lang. Die Birnform hat an dem breiteren Ende eine lichtglänzende Stelle. Der grösste Theil des Inhaltes wird durch Jod violett gefärbt.

Ausserdem waren vorhanden Spaltpilze von äusserst kleinen Dimensionen, und zwar kleine dünne Stäbchen, eine Rosenkranzform und ein Mikrocooccus ²⁾.

Der Hauptversuch wurde mit 30 g Erythrit ³⁾ gemacht. Die anfangs zugesetzten 10 g kohlensaurer Kalk waren schon nach wenigen Tagen verschwunden; es mussten nachträglich nicht weniger als 15 g noch nach und nach zugesetzt werden. Dieser befremdende Umstand wurde durch die spätere Untersuchung der Gährungsprodukte in einfacher Weise aufgeklärt.

Als Gährungsprodukte wurden erhalten: eine Spur Alkohol, nachgewiesen durch die Lieben'sche Reaction, quantitativ nicht bestimmbar; 13.0 g Kalksalz der flüchtigen Säure, die fractionenweise aufgefangen wurde (in wie früher beschriebener Weise).

Das 1. g Kalksalz gab ein Silbersalz mit	52.0 pCt. Ag
- 10. - - - - -	57.1 - -
- 12. - - - - -	59.8 - -
- 13. - - - - -	62.3 - -

Es ergibt sich hieraus, dass die flüchtige Säure wesentlich aus Buttersäure besteht (und zwar Normalbuttersäure, wie aus dem Verhalten der Kalksalze der mittleren Fractionen hervorging) mit einer Beimengung von Essigsäure und Capronsäure.

¹⁾ Das Ferment ist nicht gerade reichlich darin enthalten; zuweilen muss man mehrere Versuche machen, bis man den Gährungserreger erhält.

²⁾ Aus einigen mit verschiedener Rohaussaat gemachten kleineren Versuchen geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass Erythrit von mehreren Spaltpilzen in Gährung versetzt wird, jedesmal mit verschiedenen Gährungsprodukten.

³⁾ Bei allen in dieser Mittheilung beschriebenen Versuchen wurden auf je 100 g zu vergärende Substanz 0.1 g phosphorsaures Kali, 0.02 g schwefelsaure Magnesia und 1 g Salmiak als Nährstoffe genommen. Bei dem zuletzt beschriebenen Versuch mit milchsaurem Kalk wurden diese Mengen auf die Hälfte herabgesetzt, was sich als völlig ausreichend erwies.

Sämmtliche Versuche wurden bei 37—40° C. angestellt.

Als nichtflüchtige Säure wurde eine beträchtliche Menge Bernsteinsäure erhalten, nämlich 12.7 g. Die Hauptmenge krystallisirte aus der eingedampften Chlorcalciumlösung aus, der Rest wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie zeigte den Schmelzpunkt 182° C.

Der chemische Vorgang bei dieser Erythritgährung scheint im Wesentlichen folgender zu sein. Aus 2 Molekülen Erythrit entstehen 1 Molekül Buttersäure und 1 Molekül Bernsteinsäure, wobei 2 Wasser und 1 Wasserstoff austreten. 30 g Erythrit müssten hiernach 10.8 g Buttersäure und 14.5 g Bernsteinsäure geben. Die wirklich erhaltenen Mengen nähern sich ziemlich den berechneten.

Die Erythritgährung ist für eine zukünftige Theorie der merkwürdigen chemischen Umsetzungen, die bei den Spaltpilzgährungen vor sich gehen, von hohem Interesse; es tritt namentlich die bei diesen Gährungen stattfindende Sauerstoffwanderung klar zu Tage.

Glycerin.

1) Heu-Bacillen. Bei früheren Versuchen mit dem *Bacillus subtilis* wurde aus 100 g Glycerin 25.7 und 25.8 g Aethylalkohol gewonnen; bei einem erneuten Versuch stieg die Ausbeute auf 29.0 g ¹⁾.

Bei den Versuchen zur Gewinnung des *Bacillus subtilis*, wobei Glyceringährflüssigkeiten mit Heu-Waschwasser bereitet und gekocht wurden, erhielt ich in sehr seltenen Fällen (unter mehreren Dutzenden von Versuchen zweimal) einen Bacillus, der an Form und Grösse von dem *Bacillus subtilis* nicht zu unterscheiden ist, der jedoch Glycerin nicht in Gährung versetzt. Derselbe vermehrt sich auf das Ueppigste, bildet eine voluminöse Zoogloeamasse und geht nach einiger Zeit in Dauersporen über. Dieser Bacillus ist also ein *Aërobium* ²⁾; er ist

¹⁾ In den warmen Küpen der Indigofärberei benutzt man zur Reduction des Indigo Wasserstoffgas, das durch Gährung frei wird. In der Literatur liegen keine beachtungswerthe Angaben über die Natur der Fermentorganismen vor. Doch ist aus der Art, wie die Gährflüssigkeit zusammengesetzt und behandelt wird, zu schliessen, dass der Gährungserreger der *Bacillus subtilis* ist. Die Flüssigkeit wird nämlich zum Kochen erhitzt, dann auf 40° C. erkalten gelassen und bei dieser Temperatur erhalten. Man verfährt mithin im Wesentlichen ebenso wie bei der Cultur des *Bacillus subtilis*.

Die Gährflüssigkeit für die warmen Küpen wird in eigenthümlich complicirter Weise bereitet. Durch einfache Zusammensetzung lassen sich hier wohl Verbesserungen anbringen und wohl auch die Gährungsprodukte verwerthen.

In den Küpen treten zuweilen zwei „Krankheiten“ auf: das „Durchgehen“ der Küpe und das „Schwarzwerden“ derselben. Es wäre in mehrfacher Beziehung von Interesse, die Natur dieser Störungen genauer zu untersuchen.

²⁾ Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei Versuchen mit gekochtem Heu-Waschwasser jener *aërobische Bacillus* sehr oft dem gährerregenden *Bacillus subtilis* beigemischt ist; zwischen beiden findet ein Kampf ums Dasein statt, der schliesslich stets zu Ungunsten des *Aërobiums*, das bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht vegetiren kann, endet. Hieraus erklärt es sich vielleicht, dass es zuweilen mehrere Tage dauert bis intensive Gährung eintritt; in diesen Fällen ist der am Boden liegende kohlen-

dem Milzbrandbacillus an die Seite zu stellen, welcher ebenfalls, wie Pasteur zeigte, kein Gährungserreger ist.

In einem einzigen Fall erhielt ich mit gekochtem Heu-Waschwasser einen keulenförmigen Bacillus, der Gährungserreger ist. Eine damit angestellte Mannitgährung wird unten beschrieben.

2) Blauer Eiter¹⁾. Bei einem Gährversuch mit den Spaltpilzen des blauen Eiters wurden aus 100 g Glycerin erhalten: 10.9 g entwässertes Rohalkohol, wovon die Hauptmenge den Siedepunkt des Aethylalkohols zeigte; eine kleine Fraction (0.8 g) siedete bei 114—117°. Ferner wurde erhalten 9.0 g Kalksalz der flüchtigen Säure. Das erste g Kalksalz gab ein Silbersalz mit 55.4 pCt. Ag, das letzte ein Silbersalz mit 62.0 pCt. Ag. Die flüchtige Säure besteht somit aus Buttersäure mit einer Beimengung von Essigsäure. Als nichtflüchtige Säure wurde 0.71 g Bernsteinsäure erhalten vom Schmelzpunkt 181° C. Es ist dies das einzige Mal, dass ich bei einer Glycingährung Bernsteinsäure erhielt.

In der gährenden Flüssigkeit fand sich ausser dem farbstoff-erzeugenden Spaltpilz ein Bacillus; welchem davon die Hauptgährung zuzuschreiben ist, muss ich etwas zweifelhaft lassen. Um festzustellen, ob denn der farbstoff-erzeugende Spaltpilz selbst wirklich ein Gährungs-erreger ist, wurde eine Anzahl kleiner Versuche gemacht. In den ersten 2 bis 3 Tagen nach der Aussaat trat der farbstoff-erzeugende Spaltpilz in üppiger Vermehrung und rein auf; gleichzeitig trat Gährung ein. Nach diesen Versuchen stehe ich nicht an anzunehmen, dass er ein Gährungserreger ist.

In Nährflüssigkeiten von milchsaurem und äpfelsaurem Kalk vermehrt er sich ebenfalls üppig unter Bildung von Farbstoff, erregt jedoch keine Gährung.

3) Gelber Eiter. Bei allen Versuchen bildete sich blauer Farbstoff²⁾.

4) Orangefarbiger Eiter³⁾. Die Vermuthung, dass dieser schöne Farbstoff von Spaltpilzen gebildet werde und durch Aussaat derselben in künstliche Nährflüssigkeiten gewonnen werden könne, bestätigte sich nicht. Bei öfter wiederholten Versuchen mit den verschiedensten Nährflüssigkeiten wurde niemals eine Spur Farbstoff gebildet.

saure Kalk von einer Schleimmasse eingehüllt, was besonders beim Umschütteln bemerklich wird. Die Schleimmasse besteht aus Bacillen, und zwar wahrscheinlich aus dem Aërobium.

1) Blauer Eiter bildet sich gern bei Anwendung von mit Kampher versehenem Verbandzeug. Vermuthlich begünstigt der Kampher nur indirekt die Entwicklung des farbstoff-erzeugenden Spaltpilzes, indem er die Vermehrung der übrigen Eiter-spaltpilze beeinträchtigt.

2) Auf Wunden tritt der gelbe Eiter als Vorläufer des blauen auf.

3) Der orangefarbige Eiter tritt in der Regel und mit Vorliebe nach mehr oder weniger ausgedehnten Quetschungen der Sehnen und Fascien auf.

Glycerin wird durch die Spaltpilze des orangefarbigen Eiters in Gährung versetzt. Die Gährung zeichnet sich durch Intensität und raschen Verlauf aus. In der gährenden Flüssigkeit trat im Anfang ganz rein ein Mikrocooccus auf, gegen Ende der Gährung neben ihm ein Bacillus.

Aus 100 g Glycerin wurden erhalten 23.8 g Alkohol, der fast vollständig von 78—80° C. siedete; die letzten Tropfen gingen bei 80—82° über.

Flüchtige und nicht flüchtige Säure waren nur spurenweise vorhanden. Milchsaurer und apfelsaurer Kalk werden von den Spaltpilzen des orangefarbigen Eiters nicht in Gährung versetzt.

5) Gewöhnlicher Eiter. Die Spaltpilze des gewöhnlichen Eiters versetzen Glycerin in Gährung; doch verlief dieselbe träge und hörte bald auf, die Versuche waren nicht einladend um in groserem Massstab wiederholt zu werden.¹⁾

6) Glyceringahrung in 1½procentiger Lösung durch einen Microcooccus dem ein Bacillus in geringer Menge beigemischt war. Die Gährung war nach 4 Wochen beendet. Aus 50 g Glycerin wurde erhalten 15.65 g entwässerter Rohalkohol; die Hauptmenge siedete bei 79—81° C., eine kleine Fraktion bei 81—85°, wenige Tropfen von 85—110°. Das Volumen der ersten Fraktion verhält sich zu dem der zweiten wie 6 : 1. Es wurde ferner erhalten 8.5 g Kalksalz der flüchtigen Säure. Das erste Gramm Kalksalz ging durch einen Unfall verloren, das zweite gab ein Silbersalz mit 56.2 pCt. Ag, das 6. gab ein Silbersalz mit 58.7 pCt. Ag. Die letzten 2 g Kalksalz erwiesen sich als ameisensaurer Kalk. Beim Versuch das daraus bereitete Silbersalz aus heissem Wasser umzukrystallisiren, wurde es gänzlich zersetzt unter Abscheidung von viel Silber und unter starker Gasentwicklung. Aus dem Filtrat konnte selbst nach starkem Eindampfen nichts krystallisiertes erhalten werden. Die flüchtige Säure besteht somit aus Buttersäure mit einer Beimengung von Ameisensäure und Essigsäure. Nicht flüchtige Säure war keine vorhanden.

Diese Gährung ist die vollständigste Glyceringahrung die ich bis jetzt zu Stande brachte. Ich schreibe dieses günstige Resultat in erster Linie der stärkeren Verdünnung mit Wasser zu. Nicht als ob ein mässiger Glyceringehalt diesen Spaltpilzen schädlich wäre; denn ich habe wiederholt mit 10 procentigen Glycerinflussigkeiten intensive Gährungen erhalten; es ist vielmehr die Anhäufung des Alkohols, gegen welche diese Spaltpilze sehr empfindlich sind.

Aus der Gesammtheit dieser und der früheren Versuche ergibt sich, dass Glycerin durch eine gröſsere Zahl von Spaltpilzen in Gährung versetzt wird, z. Th. mit verschiedenen Gährungsprodukten.

¹⁾ Die verschiedenen Eitersorten verdankte ich der Güte des Herrn Ernst Fischer.

Mannit.

Mit dem oben erwähnten keulenförmigen Bacillus wurde eine Mannitgährung gemacht.

Während der Hauptgährung war der keulenförmige Bacillus vorherrschend; später verschwand derselbe gänzlich, in der Flüssigkeit fanden sich dann Dauersporen (wahrscheinlich herrührend von dem keulenförmigen Bacillus) und ausserdem ein schmaler Bacillus. Die Gährung dauerte 7 Wochen.

Aus 100 g Mannit wurde erhalten 26.3 g Aethylalkohol vom Siedepunkt 77.5—79° C.; ferner 7.9 g Kalksalz der flüchtigen Säure, die sich bei der Untersuchung als Ameisensäure auswies. Das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz, das beim Versuch es aus kochendem Wasser umzukrystallisiren vollständig zersetzt wurde unter Abscheidung von viel Silber und unter starker Gasentwicklung; aus dem Filtrat konnte nichts krystallisirtes erhalten werden. Alles übrige Kalksalz wurde mit den berechneten Mengen Salzsäure versetzt, stark mit Wasser verdünnt und destillirt unter zeitweiligem Ersatz des Wassers. Die abdestillirte Säure wurde mit kohlensaurem Blei in das Bleisalz übergeführt; nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volumen schieden sich beim Erkalten grosse, glänzende Nadeln ab.¹⁾

2 Bleibestimmungen gaben 69.6 und 69.5 pCt. Pb (theor. 69.7).

Die Säure besteht somit aus Ameisensäure;²⁾ die Menge derselben betrug 5.6 g. Als nicht flüchtige Säure wurde 0.04 g Bernsteinsäure erhalten.

Citronensaurer Kalk.

Bei dem ersten Vorversuch wurde nichtgekochtes Heu-Waschwasser genommen. Zu dem Hauptversuch wurden 110 g Citronensäure, entsprechend 100.6 g krystallwasserfreier Säure verwandt.

3 Tage nach der Aussaat fand sich in der Gährflüssigkeit ein Micrococcus und wenig Bacillen; nach 5 Tagen ein kleiner, sehr dünner Bacillus, theilweise mit Dauersporen, und ein Micrococcus, letzterer meist paarweise; nach 8 Tagen genau ebenso; nach 10 Tagen fast nur Bacillus, wenig Micrococcus. Der kleine, dünne Bacillus scheint der eigentliche Gährungserregen zu sein.

13 Tage nach der Aussaat war die Gährung beendet.

Als Gährungsprodukte wurden erhalten 4.75 g entwässertem Alkohol. Die Vermuthung, der Alkohol möchte Isopropylalkohol sein bestätigte sich nicht. Der durch wiederholtes Behandeln mit frisch

¹⁾ Eine Probe des Salzes, auf Chlorblei geprüft, erwies sich als frei von demselben.

²⁾ Einige Versuche, ameisensauren Kalk durch die Spaltpilze, die ich unter den Händen habe, in Gährung zu versetzen, gaben negative Resultate.

ausgeglühter Potasche mit Sorgfalt getrocknete Alkohol siedete bei 78.5—78.8° C., das daraus bereitete Jodür, sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet, bei 72.5--72.8° C. Die Identität des Alkohols mit Aethylalkohol ist somit zweifellos.

Es wurde ferner erhalten 72.9 g Kalksalz der flüchtigen Säure, das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 64.5 pCt. Ag, das letzte Gramm Kalksalz zeigte keine Reaktion auf Ameisensäure. Die flüchtige Säure ist somit ganz reine Essigsäure. 72.9 g Kalksalz entsprechen 55.4 g Essigsäure.

Als nicht flüchtige Säure wurden 0.41 g Bernsteinsäure erhalten vom Schmelzpunkt 183—184° C.; sie zeigte die bekannte Eisenreaktion.

Aepfelsaurer Kalk.

Aepfelsaurer Kalk wird von 3 verschiedenen Spaltpilzen in Gährung versetzt, jedesmal mit verschiedenen Gährungsprodukten.

I. Bernsteinsäuregährung.

Der Gährungserreger zeigte die Form von kleinen dünnen Stäbchen, zuweilen paarweise zusammen.¹⁾

Als Gährungsprodukte wurden aus 107 g Aepfelsäure erhalten: kein Alkohol, 19.9 g Kalksalz der flüchtigen Säure. Das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 64.2 pCt. Ag. Die Säure besteht somit aus reiner Essigsäure. Obige Menge Kalksalz entspricht 15.1 g Essigsäure.

Als nicht flüchtige Säure wurde gewonnen 62.23 g Bernsteinsäure.

Diese Mengen entsprechen gut der Gleichung, die gewöhnlich für die Gährung des äpfelsauren Kalkes aufgestellt wird, wonach aus 3 Molekülen Aepfelsäure, 2 Moleküle Bernsteinsäure und 1 Molekül Essigsäure entstehen unter Abspaltung von 2 Kohlensäure und 1 Wasser. Hiernach sollten aus obigen Mengen Aepfelsäure entstehen, 16 g Essigsäure und 62.9 g Bernsteinsäure.

II. Propionsäuregährung.

Der Gährungserreger besteht aus kurzcyllindrischen Bacillen.

Aus 53.6 g Aepfelsäure wurde erhalten 0.5 g Alkohol und 29.6 g Kalksalz der flüchtigen Säure.

¹⁾ Eine in der Mittheilung III (d. Ber. XI, 54) gemachte Angabe, nach welcher äpfelsaurer Kalk durch den *Bacillus subtilis* in Gährung versetzt wird, stützt sich auf einige ältere vorläufige Versuche, bei welchen bei verschiedener Rohsaat eine Spaltpilzform auftrat, die an Form und Grösse dem *Bacillus subtilis* glich. Bei neueren, sorgfältigeren Versuchen gelang es jedoch nicht, äpfelsauren Kalk durch den rein cultivirten *Bacillus subtilis* in Gährung zu versetzen.

Das 1. g Kalksalz gab ein Silbersalz mit 59.3 pCt. Ag						
- 27. -	-	-	-	-	-	60.8 - -
- 28. -	-	-	-	-	-	61.3 - -
- 29. -	-	-	-	-	-	62.9 - -

Propionsaures Silber verlangt 59.7 pCt. Ag, essigsäures Silber 64.7 pCt. Ag.

Aus den Silberbestimmungen ging mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Säure hauptsächlich aus Propionsäure besteht mit einer Beimengung von Essigsäure und einer Spur Buttersäure.

Die folgenden Versuche beseitigen jeden Zweifel, dass hier wirklich Propionsäure vorliege.

Das 2. und 3. g Kalksalz wurde mit der berechneten Menge Salzsäure und einer angemessenen Menge Wasser versetzt und destillirt unter zeitweiligem Ersatz des Wassers. Die abdestillirte Säure wurde zur Hälfte mit reiner Kalilauge neutralisirt und destillirt. Das Destillat gab ein Silbersalz mit 58.9 pCt. Ag, der Rückstand 59.6 pCt. Ag, das aus dem Rückstand bereitete Silbersalz stimmte also genau auf propionsaures Silber.

Alles übrige Kalksalz wurde in das Natronsaltz übergeführt und daraus die Säure abgeschieden. Sie gab nach öfter wiederholter fractionirter Destillation eine Hauptfraction 135—142° C. Ueber 142° gingen nur wenige Tropfen über. (Der Siedepunkt der Propionsäure liegt bei 141° C.) Die Fraction 135—142° C. wurde in das Barytsaltz übergeführt und krystallisiren gelassen.

Hr. P. Friedländer hatte die Güte die krystallographische Untersuchung vorzunehmen. Die Krystallform stimmte auffallenderweise nicht mit der des reinen propionsauren Baryts. Letzterer krystallisirt rhombisch, das Barytsaltz der Gährungsäure dagegen monoklin.

Dieser Widerspruch wurde aufgeklärt durch die Analyse desselben, das bei 140° C. getrocknete¹⁾ Salz enthielt 49.4 pCt. Ba. Propionsaurer Baryt verlangt 48.4, essigsaurer Baryt 53.8 pCt. Ba.

Es war hieraus zu schliessen, dass ein Doppelsalz von 4, 5 oder 6 Molekülen propionsaurem Baryt und 1 Molekül essigsäurem Baryt vorliege; ersteres Doppelsalz verlangt 49.4, das zweite 49.2, das letzte 49.1 pCt. Ba.

Der synthetische Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme. Es wurde reine Propionsäure und Eisessig abgewogen im Verhältniss von 5 Molekülen zu 1 Molekül, vermischt an Baryt gebunden und

¹⁾ Bei diesem Anlass wurden die Angaben über den Krystallwassergehalt des propionsauren Baryts revidirt. Nach den meisten Angaben soll der propionsaure Baryt bei 100° C. 1 Molekül Wasser verlieren. Ich fand bei mehreren übereinstimmenden Versuchen, dass der propionsaure Baryt bei 100° C. ein halbes Molekül Wasser verliert und ein zweites halbes Molekül langsam bei 125° C., rasch bei 140° C. Das bei 140° C. getrocknete Salz gab den berechneten Baryumgehalt.

krystallisiren gelassen. Die Krystalle waren vollkommen identisch mit der monoklinen Form des Barytsalzes der Gahrungssaure¹⁾.

Es ist somit zweifellos nachgewiesen, dass das Hauptprodukt bei dieser Gährung des äpfelsauren Kalkes Propionsäure ist.

Aus 53.6 g apfelsaure wurden erhalten circa 18 g Propionsäure und 6 g Essigsäure, und als nichtflüchtige Säure 0.07 g Bernsteinsäure.

Die Gährung verläuft wahrscheinlich so, dass aus 3 Molekülen apfelsaure, 2 Moleküle Propionsäure und 1 Molekül Essigsäure entstehen unter Abspaltung von 4 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Wasser²⁾.

III. Buttersäuregährung.

Bei der Gährung des äpfelsauren Kalkes zum Zwecke der Darstellung von Bernsteinsäure erhält man zuweilen als Hauptprodukt Buttersäure. Ausser Kohlensäure wird hierbei Wasserstoff frei. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Gährung durch einen besonderen Spaltpilz verursacht wird und nicht wie man früher annahm durch höhere Temperatur und zu grosse Menge Hefe oder faulem Käse.

Vermuthlich verläuft diese Gährung analog der Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes, indem aus 2 Molekülen apfelsaure 1 Molekül Buttersäure entsteht unter Abscheidung von 4 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Wasser.

Milchsaurer Kalk.

Ausser der Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes giebt es eine Propionsäuregährung desselben durch ein Ferment, das man Propionsaureferment nennen könnte.

Der Gährungserreger ist ein schmaler, langer Bacillus, öfter mehrere Zellen aneinandergereiht, lange, gekrumnte Ketten bildend.

100 g milchsaurer Kalk gaben eine nur qualitativ nachweisbare Spur Alkohol und 46.1 g Kalksalz der flüchtigen Säure.

Das	1.g	Kalksalz	gab	ein	Silbersalz	mit	57.0	pCt.	Ag
-	2.-	-	-	-	-	-	57.1	-	-
-	6.-	-	-	-	-	-	57.2	-	-
-	9.-	-	-	-	-	-	57.5	-	-
-	43.-	-	-	-	-	-	60.6	-	-
-	46.-	-	-	-	-	-	63.9	-	-

Hieraus war zu schliessen: 1) dass Essigsäure nur in geringer Menge vorhanden war und 2) dass das Hauptprodukt nicht aus Butter-

¹⁾ Ueber die krystallographischen Details siehe die Abhandlung von Friedländer in dem demnächst erscheinenden Hefte von Groth's Zeitschrift für Krystallographie.

²⁾ Die Vermuthung, es möchte vielleicht zuerst Bernsteinsäure entstehen und diese weiter zu Propionsäure und Kohlensäure vergahren ist nicht wahrscheinlich. Eine Anzahl von Versuchen, bernsteinsauren Kalk in Gährung zu versetzen, gab stets negative Resultate.

säure bestand, denn in diesem Falle hätten die ersten Silbersalze scharf auf Buttersäure stimmende Zahlen geben müssen (berechn. 55.4 pCt. Ag).

Alles übrige Kalksalz wurde in das Natronsalz übergeführt, die Säure abgeschieden und fractionirt destillirt.

Die Hauptfraction siedete bei 139—143°, dann folgten an Grösse abwärts die Fraction 135—139°, aufwärts 143—147°. Die letzte kleine Fraction siedete bei 159—163°. (Der Siedepunkt der Propionsäure liegt bei 141°, der der Buttersäure bei 163° C.

Die Fraction 139—143° gab ein Barytsalz, dessen Krystallform nach der gefälligen Untersuchung des Hrn. P. Groth identisch mit der monoklinen Form des im vorigen Abschnitt besprochenen Doppelsalzes von propionsaurem und essigsurem Baryt war; die Fraction 143—147° gab ein Barytsalz, dessen Krystallform sich als identisch mit der rhombischen Form des propionsauren Baryts auswies; nur in seltenen Exemplaren waren ihm monokline Krystalle beigemischt.

Das Hauptprodukt bei dieser Gährung ist somit Propionsäure. Die kleine Menge Buttersäure verdankt ihre Entstehung sehr wahrscheinlich einer Nebengährung durch das Buttersäureferment.

Die Gährung verläuft vermuthlich so, dass aus 3 Molekülen Milchsäure 2 Moleküle Propionsäure und 1 Molekül Essigsäure entstehen unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Wasser. Wasserstoff dürfte bei dieser Gährung nicht frei werden¹⁾.

Die Propionsäuregährung des milchsäuren Kalkes und des äpfelsäuren Kalkes ist zu empfehlen als Darstellungsmethode der Propionsäure.

499. C. Böttinger: Ueber Thioglycolsäureäther und Thiodiglycolsäureäther.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 30. October.)

Seite 1243 des Jahrganges 1877 dieser Berichte referirte ich über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure bei Gegenwart von Ag₂O.

Die Reaction führte zu einem schwefelhaltigen Produkte, welches den Analysen nach wesentlich aus Mercaptanglycolsäure und einem schwefelärmeren Körper bestehen musste.

Sichere Resultate lassen sich gewinnen, wenn das Rohprodukt der Reaction in den Aether verwandelt wird.

¹⁾ In dieser Beziehung ist eine Angabe Pasteur's (Etudes sur la bière S. 297) sehr beachtenswerth. Derselbe fand bei seinen Gährversuchen mit milchsäurem Kalk, dass in sehr seltenen Fällen der Kohlensäure keine Spur Wasserstoff beigemischt war. Pasteur untersuchte, soweit sich aus der kurzen Angabe ersehen lässt, die flüchtige Säure nicht; vielleicht lag hier die Propionsäuregährung des milchsäuren Kalkes vor.