

326. Alb. Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

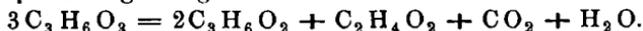
VI. Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Folgende Gährversuche wurden mit Propionsäure und normaler Valeriansäure aus milchsaurem Kalk angestellt:

1) Angewandt 100 g milchsaurer Kalk. Gährungsprodukte: Spur Alkohol. Die Hauptfraktion der flüchtigen Säure siedete bei 138 bis 143° C. (Propionsäure siedet bei 141°); der daraus bereitete Aethyläther bei 98—100° (Propionsaurer Aethyläther siedet bei 99°). Nichtflüchtige Säure: 0.98 g Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 182—183°

Die bei diesem Gährversuch gebildete Menge von kohlen-saurem Kalk war minimal. Von den in 100 g milchsaurem Kalk enthaltenen 13.0 g Calcium waren nach der Gährung 12.6 g an flüchtige Säure gebunden.¹⁾ Dies stimmt sehr gut zu der wahrscheinlichen Gleichung der Propionsäuregährung:



Nach dieser Gleichung entstehen aus 3 Molekülen Milchsäure 3 Moleküle flüchtiger Säure; es wird kein kohlen-saurer Kalk gebildet; sämtliches Calcium wird an flüchtige Säure gebunden.

2) Angewandt 100 g milchsaurer Kalk und ein anderes Aussaatmaterial. Gährungsprodukte: Spur Alkohol. Die flüchtige Säure zerfiel bei der fraktionirten Destillation in zwei Hauptfraktionen, eine von 138—143° und die zweite von 178—186° siedend; die erstere gab einen Aethyläther vom Siedepunkt 98—100°; die zweite einen Aethyläther vom Siedepunkt 142—146°. Die aus letzterem Aether wieder ab-geschiedene Säure, resp. deren Kalisalz wurde fraktionirt mit Silber-lösung gefällt; die fünf Salze gaben folgende Silbergehalte:

- | | | |
|--------------|--------------|--------------|
| 1) 51.3 pCt. | 3) 51.6 pCt. | 5) 51.7 pCt. |
| 2) 51.6 - | 4) 51.6 - | |

Valeriansäure verlangt 51.7 pCt. Normale Valeriansäure siedet bei 183—185°; der Aethyläther siedet bei 144—145°. Die Säure ist somit normale Valeriansäure. Nichtflüchtige Säure: keine.

Die Menge des bei diesem Gährversuch gebildeten, kohlen-sauren Kalks war beträchtlich grösser als im Versuch 1. Von dem in 100 g milchsaurem Kalk enthaltenen 13.0 g Calcium waren nach der Gährung nur 9.5 g, also rund 7.5 pCt. an flüchtige Säure gebunden.

Anschliessend an diesen Versuch wurden mit dem nämlichen Aussaatmaterial 3 k milchsaurer Kalk und gleichzeitig $\frac{1}{2}$ k milch-saurer Kalk mit Aussaat des Pasteur'schen Buttersäurefermentes vergähren gelassen. Die Versuchsbedingungen waren in beiden Fällen

¹⁾ Bestimmt durch Titiren der abdestillirten flüchtigen Säure.

genau dieselben, nur die gahrungserregenden Spaltpilze waren spezifisch verschieden. Die Spaltpilze einerseits der Propionsäure-Valeriansuregahrung und andererseits der Buttersäuregährung wurden während des Verlaufs der Gährung gleichzeitig neben einander mikroskopisch untersucht.¹⁾

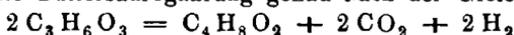
Es wurde ferner das Verhältniss von kohlen-saurem Kalk zu fett-saurem Kalk in beiden Fällen bestimmt. Ich beschreibe zunächst die Buttersäuregährung:

3) Angewandt $\frac{1}{2}$ k milchsaurer Kalk. Gahrungserreger: Pasteur's Buttersureferment. Gährungsprodukte: 3.76 g Alkohol; derselbe gab bei der fraktionirten Destillation eine Fraktion von 78—90° und eine fast ebenso grosse von 110—118°, bestand somit wahrscheinlich aus Aethylalkohol und normalem Butylalkohol. Die Bildung von Aethylalkohol ist ziemlich auffallend; ich hatte erwartet, der Alkohol würde einheitlich sein und nur aus Butylalkohol bestehen.

Die flüchtige Säure siedete fast vollständig bei 160—164° (Buttersäure siedet bei 163°). Nichtflüchtige Säure: 7 g unzer-setzt gebliebene Milchsäure; auch nach längerem Stehen setzte sich daraus keine Bernsteinsäure ab.

Von den in $\frac{1}{2}$ k milchsauerm Kalk enthaltenen 65 g Calcium waren nach der Gährung 28.5 g an Kohlensaure²⁾ und 34.1 g an flüchtige Säure gebunden (und 1.6 g an die unzer-setzt gebliebene Milchsäure).

Wenn die Buttersäuregährung genau nach der Gleichung:



verliefe, so würde aus 2 Molekülen Milchsäure 1 Moleful flüchtige Säure entstehen und es müsste genau die Hälfte des Calciums an Kohlensäure, die andere Hälfte an flüchtige Säure gebunden werden.

4) Angewandt 3 k milchsaurer Kalk. Aussaat die nämliche, wie bei Versuch 2. Gährungsprodukte: 3.31 g Alkohol, wahrscheinlich aus Aethylalkohol (80—85°) und ein wenig eines höheren Alkohols bestehend.

Aus der flüchtigen Säure wurden durch oft wiederholte, fraktionirte Destillation, wobei ich mich des vortrefflichen Le Bel-Henninger'schen Apparates bediente, 126 g von 140—142° siedender Propionsäure und 101 g von 183—185° siedender normaler Valeriansäure isolirt. Dies ist nicht die ganze Ausbeute; ein Theil der Säuren war durch einen Unfall verloren gegangen.

¹⁾ Die Untersuchung der verschiedenen Spaltpilzspecies, die milchsauern Kalk in Gährung zu versetzen vermögen, ist noch nicht abgeschlossen; ich werde dar-
 über später berichten.

²⁾ Die Menge des kohlen-sauren Kalkes (incl. des aus gelöstem Bicarbonat beim Kochen sich abscheidenden) wurde durch Titriren bestimmt.

Nichtflüchtige Säure: circa 10 g unzersetzt gebliebener Milchsäure; auch nach längerem Stehen setzte sich daraus keine Bernsteinsäure ab.

Von den in 3 k milchsauren Kalks enthaltenen 389.6 g Calcium waren nach der Gährung 94.6 g an Kohlensäure und 282.4 g an flüchtige Säure gebunden; es war also von dem Calcium rund 25 pCt. an Kohlensäure und 75 pCt. an flüchtige Säure gebunden.

Ob bei der Propionsäuregährung variable Mengen von normaler Valeriansäure sich bilden, oder ob es eine besondere Valeriansäuregährung des milchsauren Kalkes giebt, in welchem Falle also bei diesen Versuchen beide Gährungen neben einander verliefen, muss durch weitere Versuche ermittelt werden; die zweite Annahme hat einige Wahrscheinlichkeit für sich.

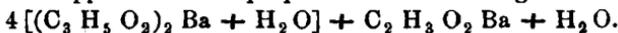
Normaler Butylalkohol.

Um zu sehen, welche Störungen bei der Darstellung von normalem Butylalkohol aus Glycerin auftreten können, liess ich 6120 g Glycerin in 63 Einzelversuchen vergähren. Ich erhielt 675 g entwässerten Roh-Alkohols, also 11 pCt. vom angewandten Glycerin; und aus dem Roh-Alkohol 440 g bei 116—117.75° siedenden, normalen Butylalkohols¹⁾, also 7.2 pCt. vom Glycerin. Das Verhältniss von Aethylalkohol zu normalem Butylalkohol schwankte in den einzelnen Versuchen beträchtlich und war abhängig von den in den Gährflüssigkeiten dominirenden Spaltpilzspecies. Aus der mikroskopischen Untersuchung der Spaltpilze während der Gährung konnte ich im Voraus auf eine mehr oder minder günstige Ausbeute an normalem Butylalkohol schliessen; was bei der späteren Untersuchung der Alkohole in jedem einzelnen Falle zutraf.

Normaler Propylalkohol aus Glycerin²⁾.

Die oben erwähnten 675 g Roh-Alkohols gaben ausser Butylalkohol fast nur Aethylalkohol vom Siedepunkt 78—79°. Die Fraktionen von 79° bis 116° wurden nach wiederholtem Trocknen und Fraktioniren minimal, mit Ausnahme der Fraktion 95—100°; dieselbe betrug 3.4 g, die nächst höhere Fraktion 100—105° betrug nicht ganz 0.5 g, ebenso die nächst niedrigere 90—95°.

Die Fraktion 95—100° wurde oxydirt, die abdestillirte Säure an Baryt gebunden und krystallisiren gelassen. Die Krystallform der grossen, gut ausgebildeten Krystalle wurde von Hrn. P. Groth für identisch befunden mit der Form des in den früheren Mittheilungen öfter erwähnten Doppelsalzes von propionsaurem und essigsurem Baryum,



¹⁾ Ein höherer Alkohol als Butylalkohol entstand nicht; die letzten paar Tropfen gingen bei 118° über.

²⁾ Vergl. diese Berichte XIII, 36.

Eine Wasser- und Baryumbestimmung gab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	5.8 pCt.	6.1 pCt.
Ba	49.35	49.4

Bei der Oxydation des Alkohols war eine kleine Menge eines Aldehyds entstanden; derselbe wurde für sich oxydirt und die Säure in das Barytsalz übergeführt; die Menge betrug 0.42 g. Die Krystallform fand Hr. P. Groth identisch mit der rhombischen Form des reinen, propionsauren Baryums. Die Fraktion 95—100° bestand somit aus normalem Propylalkohol und ein wenig Aethylalkohol.

Glycerinsaurer Kalk.

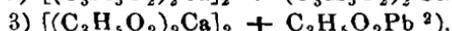
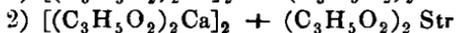
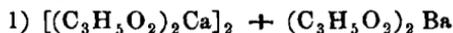
Angewandt 50 g glycerinsaurer Kalk. Der gährungserregende Spaltpilz war morphologisch stark verschieden von den Spaltpilzen, die bei den früher beschriebenen Gärungen von glycerinsaurem Kalk¹⁾ auftraten. Der Spaltpilz ist ein mittelgrosser Bacillus; es waren ihm keine anderen Spaltpilze beigemischt.

Gährungsprodukt: 0.81 g Alkohol. Derselbe begann bei 66° zu sieden, die letzten Tropfen gingen bei 78° über; der Alkohol roch unverkennbar nach Methylalkohol. Flüchtige Säure: 10.1 g Kalksalz. Die Säure bestand fast ganz aus Ameisensäure (das Silbersalz wurde beim Kochen zerstört) und ein wenig Essigsäure (das stark geschwärzte Silbersalz gab 65.6 pCt. Ag, ber. 64.7). Nichtflüchtige Säure: keine.

327. Albert Fitz: Ueber Doppelsalze der niedrigen Fettsäuren.

(Eingegangen am 30. Juni.)

1. Von propionsauren Salzen waren bis jetzt nur zwei bekannt, die in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten sind, nämlich das Baryum- und das Kupfersalz. Ich füge denselben fünf neue, in schönen, grossen, klaren, glänzenden Krystallen krystallisierende Doppelsalze bei. Sämmtliche Versuche wurden in einem Thermostaten bei der constanten Temperatur von 35—37° gemacht.



¹⁾ Diese Berichte XIII, 474. Die Gährungsprodukte bestanden wesentlich aus Aethylalkohol und Essigsäure.

²⁾ Die Componenten, mit Ausnahme des Baryumsalzes, sind für sich nicht in ausgebildeten Krystallen erhaltbar; als Doppelsalze dagegen zeigen sie ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.