

Jedenfalls ist Raoult's Methode, so subtil sie auch von vornherein zu sein scheint, bei näherer Vertrautheit ganz gut ausführbar, und wir denken zwar selbstverständlich nicht die Methode als solche, wohl aber ihre Anwendung auf verschiedene Kohlenhydrate oder ähnliche Substanzen zu studiren, sowie die oben niedergelegten Zahlen noch zu revidiren, um womöglich noch bessere Uebereinstimmung zu erlangen.

281. B. Tollens und W. E. Stone: Ueber die Gährung der Galactose.

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt von B. Tollens.)

Bei wenigen Gegenständen sind die Meinungen so getheilt und haben die Versuche so verschiedene Resultate gegeben wie bei der Frage, ob die Galactose im Stande ist, mit Hefe zu gähren oder nicht.

Nach Pasteur¹⁾, Fudakowski²⁾, v. Lippmann³⁾, Stone und Tollens⁴⁾ gährt Galactose mit Bierhefe leicht und vollständig, nach Kiliani⁵⁾, Koch⁶⁾, Herzfeld⁷⁾, Hayduck⁷⁾ und Bourquelot⁸⁾ dagegen gährt sie nicht. Es stehen also 4—5 Beobachtern mit positivem Resultate ebenso viele mit negativem Resultate entgegen.

Für die Gährungsfähigkeit der Galactose spricht ferner die vollständige Vergährung der Raffinose⁹⁾, welche bei der Hydrolyse und auch wohl zuerst bei der Gährung zu einem Drittel Galactose liefert.

Bourquelot (und theilweise auch Koch) hat nun gesucht, diesen Widerspruch dadurch zu beseitigen, dass er aus den von ihm ange-

¹⁾ Ann. chim. phys. III, 68, 337.

²⁾ Diese Berichte VIII, 599; IX, 42, 278, 1602; XI, 1069; Hoppe-Seyler's Med. chem. Unters. 164.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2238, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerfabrikation d. deutsch. Reiches 34, 1384.

⁴⁾ Tagebl. d. Nat.-Vers. Wiesbaden 1887, 87, Chemiker-Zeitung, Tollens, Kurzes Handbuch d. Kohlenhydrate, Breslau 1888, 98.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 1384.

⁶⁾ Pharm. Zeit. f. Russl., 25. Jahrg., 1886, Nr. 47, 764.

⁷⁾ s. o. v. Lippmann's Abhandlung i. d. Ver.-Zeitschr.

⁸⁾ Comptes rendus 106, 283.

⁹⁾ Rischbieth und Tollens, Ann. Chem. 232, 195.

stellten Versuchen folgert, es gähre zwar nicht die reine Galactose, wohl aber Galactose, welche mehr oder weniger anderer Glycosen, speciell Dextrose oder Lävulose, enthält, und der nächste Schluss ist derjenige, dass alle Chemiker, welche die Galactose mit Hefe in Gährung gebracht haben, mit unreiner noch Dextrose haltender Galactose gearbeitet haben.

Dieser Schluss schien mir in Hinsicht auf die Mittheilungen und auch die Pasteur's und v. Lippmann's und von Stone und mir im vorigen Jahre mit grosser Sorgfalt angestellten Versuche, über welche bald ausführlich berichtet werden soll, unwahrscheinlich, da die verwendete Galactose mehrfach umkrystallisirt worden war, und sie die richtige spezifische Drehung gezeigt hatte, doch war der obige Schluss Bourquelot's nicht eher sicher zu entkräften, als die Versuche mit Galactose, welche mit noch grösserer Sorgfalt gereinigt worden war, wiederholt waren, indem in selbst einige Male umkrystallisirter Galactose allenfalls noch ein wenig an Dextrose zurückgeblieben sein kann, welches nicht oder kaum durch Beobachtung der spezifischen Drehung zu entdecken ist.

Dies ist nun von mir ausgeführt worden; 50 g aus Milchzucker von stud. Horton hergestellte Galactose, welche bei Zimmertemperatur in 10 procentiger Lösung (α) $D = 80.2^{\circ}$ besass, also jedenfalls schon recht rein war, wurden von mir noch 4 Mal umkrystallisirt, indem die Galactose stets mit $\frac{4}{5}$ ihres Gewichtes Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst und darauf mit dem doppelten Gewichte des Wassers an 93 procentigem Alkohol vermischt wurde. Nach 1—2 Tagen war aus der anfänglich klaren Mischung, welche von Zeit umgerührt wurde, die Galactose krystallinisch wieder ausgeschieden, worauf sie mittelst der Saugpumpe auf einem Trichter von Mutterlauge befreit, mit Alkohol gewaschen, und von neuem mit stets etwas verringerten Mengen Wasser und Alkohol gelöst und auch noch einmal mit reiner Knochenkohle behandelt wurde.

Schliesslich wurden gegen 21 g reinste Galactose erhalten. Diese zeigten bei 20.5° eine spezifische Drehung $= 80.7^{\circ}$, denn aus $p = 4.4782$, $p + q = 43.9831$, $d^{\frac{2}{4}} = 1.03947$, $l = 4$, $\alpha = 34.168^{\circ}$ folgt

$$(\alpha) D = \frac{34.168 \times 43.9831}{4.4782 \times 4 \times 1.03947} = 80.702^{\circ}$$

Diese Zahl stimmt mit den Angaben von Meissl und Rindell, da nach Meissl's Formel sich für 20.5° und 10.1815 procentige Lösung (α) $D = 80.5^{\circ}$ berechnet.

Mit dieser reinsten Galactose wurden Gährungsversuche angestellt, bei welchen der Alkohol quantitativ bestimmt wurde, und zwar wurde die Gährung der Galactose einmal mit der Gährung

von Dextrose, ein anderes Mal mit derjenigen von Rohrzucker verglichen.

Eine Portion der genannten Zuckerarten wurde mit Hefe allein, eine zweite mit Hefe und Hefenährlösung angesetzt, wie ich es stets gethan hatte, weil ich mit Pasteur, Ad. Meyer u. s. w. der Ansicht bin, dass Hefenährlösung zum guten Erfolg der Hefethätigkeit unumgänglich nöthig ist (s. u.), und schlechter Erfolg auf fehlerhafte Ernährung der Hefe zurückgeführt werden kann.

Die Versuche wurden in Kölbchen mit Kautschuckstöpseln und möglichst gleichen aus dünnem Glasrohr hergestellten Uförmigen Kugelhöhlen ausgeführt. Die Kölbchen befanden sich in einem, Tags auf 25—29° C., Nachts auf gegen 20° erwärmten Luftbade mit Glashöhle, durch welche die Kohlensäureentwicklung mittelst Zählung der in 5 resp. 10 Minuten durch die etwas Wasser enthaltenden Kugelhöhlen passirenden Gasblasen controlirt wurde.

Nach beendeter Gährung, resp. bei den träge verlaufenden Gährungen nach 8—11 Tagen wurde aus den mit einem 30 cm hohen Kugelaufsatz versehenen Kölbchen circa die Hälfte abdestillirt.

Aus dem Gewichte dieses Destillates und dem mit Sprengel-Landolt's Pyknometer bei 15.5° gegen Wasser von 15.5° C. bestimmten specifischen Gewichte wurde nach Hehner's¹⁾ Tabellen der gebildete Alkohol in Grammen und in Procenten des angewandten Zuckers ermittelt.

Die angewandte frische Lagerbierhefe der hiesigen Branerei wurde mit ihrem 3—4 fachen Volum an destillirtem Wasser aufgeschüttelt und nach 6 stündigem (Versuchs-Reihe I) oder 16 stündigem (Versuchs-Reihe II) Stehen die wieder abgesetzte Hefe nach dem Abgiessen des Wassers gemischt und verwandt.

2 g dieses Hefebreies mit Wasser zu 50 ccm aufgeschüttelt bildeten die Hefemischung.

5 g dieses Hefebreies mit 50 ccm Wasser einige Minuten gekocht und dann filtrirt, bildeten die Hefenährlösung.

I. In der ersten Versuchsreihe wurden 4 Kolben folgendermaassen beschickt:

- a) Galactose ohne Nährlösung,
- b) Galactose mit Nährlösung,
- c) Dextrose (amerikanischer Traubenzucker von richtiger Polarisation) ohne Nährlösung,
- d) Dextrose mit Nährlösung.

In jeden Kolben wurden 4 g der Zuckerarten, 5 ccm der vorher aufgeschüttelten Hefemischung (enthaltend 0.2 g Hefebrei, also eine

¹⁾ Fresenius' Zeitschr. XIX, 485.

recht kleine Menge Hefe) und ferner in die Kolben b und d je 10 ccm Hefenährlösung und 40 ccm Wasser, in a und c dagegen nur 50 ccm Wasser gegeben.

In den Kolben mit Dextrose war die Gärung schon nach einer Stunde merkbar, nach 7 Stunden passirten während 5 Minuten das Kugelrohr des Kolbens d (mit Nährlösung) 7 Blasen, und am folgenden Tage 9 Blasen, dasjenige des Kolbens c (ohne Nährlösung) passirten in derselben Zeit nur 5 Blasen, ebenso am folgenden Tage. Nach 3—4 Tagen hörte in d die Gärung völlig auf, in c fast völlig, doch schien noch eine sehr schwache Gasentwicklung anzuhalten.

Die Kolben mit Galactose zeigten erst am folgenden Tage anfangende Gärung, in a (ohne Nährlösung) blieb diese recht schwach (Maximum 2 Blasen in 5 Minuten) in b (mit Nährlösung) war sie stärker (Maximum 5—6 Blasen in 5 Minuten). Nach 6—7 Tagen hörte die Gasentwicklung auf.

Erhalten wurden folgende Mengen an Alkohol:

	Destillat g	Spec. Gew.	Alkohol	
			g	pCt.
a) Galactose ohne Nährlösung	22.2621	0.9965	0.4452	11.13
b) Galactose mit Nährlösung	21.4222	0.9863	1.8059	45.15
c) Dextrose ohne Nährlösung	21.2861	0.9945	0.6641	16.60
d) Dextrose mit Nährlösung	23.1696	0.9871	1.8234	45.59

Berechnet 51.11 pCt. Alkohol.

Es zeigt sich also, dass Galactose mit Nährlösung zwar langsamer als Dextrose, aber annähernd ebenso vollständig vergohren ist wie letztere. — Galactose und Dextrose ohne Nährlösung waren in 7 Tagen nur unvollständig vergohren, und die Galactose hatte unter diesen Umständen weniger als $\frac{1}{4}$, Dextrose etwas mehr als $\frac{1}{3}$ der Mengen Alkohol geliefert, welche unter sonst gleichen Umständen bei Gegenwart von Nährlösung entstanden waren, und die Gährrückstände von a und c reducirten Fehling'sche Lösung folglich sehr stark, während die vollständig vergohrenen Rückstände von b und d ohne Reduktionskraft waren:

II. In der zweiten Versuchsreihe arbeitete ich mit 8 g Galactose, 10 ccm Hefemischung (= 0.4 g breiige Hefe), 20 ccm Hefenährlösung und 80 ccm Wasser. Zum Vergleich diente Rohrzucker, von welchem eine Portion von 8 g mit Hefenährlösung, eine andere ohne letztere angesetzt wurden.

Die Gärung verlief ähnlich nur um ein geringes langsamer als in der ersten Versuchsreihe.

Galactose mit Nährlösung gab nach 3 Tagen als Maximum 7 Blasen in 10 Minuten, Rohrzucker mit Nährlösung nach 2 Tagen als Maximum 11 Blasen in 10 Minuten, und Rohrzucker ohne Nährlösung als Maximum 3—4 Blasen in 10 Minuten.

Nach 4—5 Tagen war die Gärung des Rohrzuckers mit Nährlösung, nach 8 Tagen diejenige der Galactose mit Nährlösung beendet, während der ohne Nährlösung angesetzte Rohrzucker noch nach 11 Tagen träge Gärung zeigte.

Nach 11 Tagen wurde abdestillirt:

	Destillat g	Spec. Gew.	Alkohol	
			g	pCt.
a) Galactose mit Nährlösung	48.6919	0.9874	3.715	46.44
b) Rohrzucker ohne Nährlösung	49.3329	0.9938	1.741	21.76
c) Rohrzucker mit Nährlösung	48.9883	0.9867	3.988	49.85

Berechnet für Galactose 51.11 pCt. und für Rohrzucker 53.80 pCt. Alkohol.

Es ergibt sich auch aus dieser Versuchsreihe dasselbe Resultat der vollständigen Vergärung der Galactose, sobald Nährlösung gegenwärtig ist, und man sieht weiter, dass auch der Rohrzucker bei Abwesenheit von Nährlösung in 11 Tagen nur sehr unvollständig vergährt.

Es hat die Gegenwart oder Abwesenheit von Hefenährlösung also grossen Einfluss auf die Vergärung von Dextrose, Rohrzucker und Galactose, und man muss, wie ich dies früher stets gethan habe (s. z. B. Rischbieth und Tollens¹⁾, Versuche mit Raffinose), und wie dies aus den Versuchen von Pasteur, Ad. Mayer und Anderen hervorgeht, bei allen Gährversuchen Hefenährlösung zusetzen.²⁾

Aus den Beschreibungen der Gährversuche Anderer mit Galactose ist nun nicht immer zu ersehen, ob Hefenährstoff zugegeben ist, oder nicht.

¹⁾ loc. cit., siehe oben.

²⁾ Bedeutend grössere Mengen Hefe als die von den meisten Chemikern und mir angewandten kleinen Quantitäten mögen übrigens dieselben Dienste thun wie Hefenährlösung, so z. B. Jodlbauer's neue Abhandlung in der Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenz.-Industr. d. deutsch. Reiches 1888, 300.

Pasteur ¹⁾, welcher die Galactose gut in Gährung gebracht hat, hat Hefenwasser, d. h. das Wasser, woraus sich die Hefe abgesetzt hatte, zugesetzt, ebenso v. Lippmann, wie dieser Autor, welcher ebenfalls die Gährung der Galactose beobachtet hat, mir brieflich mitgeteilt hat, aber Fudakowski, Koch, Hayduck und Bourquelot sprechen nicht von Hefenährlösung, dagegen hat Herzfeld zu der Mischung von Galactose mit »reiner Hefe (*Saccharomyces Cerevisiae*)« »Spuren Asparagin und Calciumphosphat« gegeben, und Kiliani hat »Fleischextract« zugesetzt. Diese Stoffe sind nun zwar nährend, aber vielleicht weniger energisch, als das sehr gute und rasche Gährung ermöglichende Hefewasser Pasteur's oder das von mir angewandte Hefedecoct. Die oben beschriebenen Versuche scheinen das Misslingen einiger Gahrversuche Kiliani's, Koch's, Herzfeld's, Hayduck's, Bourquelot's zu erklären, denn, da Galactose weniger energisch gährt als Dextrose, muss eine mittelmässige Ernährung, also eine Schädigung der Lebensbedingungen der Hefe, welche bei Dextrose sich weniger fuhlfar macht, auf die Galactosegahrung bedeutender einwirken, so dass die Kohlensäureentwicklung, welche häufig als Kennzeichen der eingetretenen Gährung dient ¹⁾, fast oder ganz aufhört, und kein Schaum mehr entsteht.

In Gemengen von Galactose und leichter vergahrbaren Zuckerarten mag die Galactose etwas schneller vergahren, denn in Bourquelot's sehr lang ausgedehnten Versuchen ist sie schliesslich vergohren worden.

Der Zusatz von Hefenährlösung ist übrigens nach allen früheren Untersuchungen über Gahrungserscheinungen selbstverständlich, denn die Hefe ist bekanntlich eine Pflanze, und so wenig man irgend eine andere Pflanze ohne genügende Ernährung zum freudigen Wachsen bringt, kann die Hefe ohne Phosphat, Kali, Kalk, Magnesia, Stickstoff ihre Functionen befriedigend äussern, und, falls eine Zuckerart schwergahrend ist, oder falls die Hefe nicht von vornherein sehr kräftig ist, hört die Gährung völlig auf, wenn nicht genügend leicht assimilirbarer Nährstoff vorhanden ist.

Da man nun in allen Fällen, in denen es darauf ankommt, zu constatiren, ob eine Reaction oder ein Vorgang möglich ist, oder nicht, die Bedingungen des Vorganges so günstig wie ausführbar gestalten muss, so muss man auch bei allen Gahrversuchen passende Hefenahrung

¹⁾ Koch (Pharmac. Zeit. f. Russland 1886, S. 764) sagt z. B. dass in Lösungen von Galactose »nach mehrtägigem Stehen bei 25° C. keine Spur einer Kohlensäureentwicklung bemerkbar war, während eine Traubenzuckerlösung rasch in Lösung gerieth«.

zusetzen. Als solche hat sich mir die filtrirte Hefeabkochung bewährt, und bei Zusatz derselben gährt auch die reinste Galactose, welche herzustellen mir möglich war, mit Bierhefe vollständig ¹⁾).

Agricultur-chemisches Laboratorium d. Universität Göttingen.

282. Wilhelm Lang: Einwirkung von Pyridin auf Metallsalze.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die Fällbarkeit einiger Metallsalze durch Pyridin ist von Anderson ²⁾ beobachtet worden. Ausser den Platinpyridinsalzen hat er jedoch die Producte der Einwirkung nicht genauer untersucht. Unterdessen hat Jörgensen ³⁾ zur Aufklärung der Constitution analoger Ammoniakverbindungen eine Reihe von Rhodium- und Platinpyridinsalzen, zwei Silberpyridinnitrate: $(Ag, 2 Pyr) \cdot NO_3$ und $(Ag, 3 Pyr)NO_3$, ein Cupridipyridinsulfat $(Cu, 4 Pyr)SO_4$ und ein Cupridipyridindithionat: $(Cu, 4 Pyr) \cdot S_2O_6$ dargestellt und untersucht.

Das Verhalten des Pyridins zu anorganischen Salzen ist im wesentlichen zweierlei Art. Während aus wässerigen Lösungen von Ferrichlorid, Ferrosulfat, Aluminiumsulfat, Chromichlorid und -sulfat durch Pyridin das Metall als Hydroxyd ausgefällt wird, bildet die Mehrzahl der übrigen Metallsalze mit Pyridin Doppelverbindungen. Im Nachfolgenden theile ich Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften einer Reihe solcher von mir näher untersuchter Metallpyridinsalze mit.

Zinkchloridpyridin.

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Zinkchlorid mit Pyridin im Ueberschuss bildet sich sofort unter Wärmebildung ein voluminöser, weisser Niederschlag eines Salzes, das sich in siedendem, pyridinhaltigem Wasser löst und beim Erkalten in mehrere centimer-

¹⁾ Stone hat in Lösungen der früher von uns benutzten Galactose auch mittelst reingezüchteter Hefe (und Nährlösung) Gährung hervorgerufen, worüber bald näher berichtet werden soll, doch möchte ich den oben aufgeführten Ausspruch einstweilen auf gewöhnliche gute Bierhefe beschränken.

²⁾ Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXI, Part. IV.

³⁾ Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. Journ. für prakt. Chemie [2], 27, 478 ff. Zur Constitution der Platinbasen. Journ. für prakt. Chemie [2], 33.