

Im Gegensatz zur Abietinsäure, welche sich an der Luft unter Gelbfärbung allmählich oxydiert, ist die Dextropimarsäure durchaus luftbeständig. Sogar an fast zwanzigjährigen Präparaten ist keinerlei Veränderung zu beobachten.

Siedepunkt der Dextropimarsäure. Beim Sieden im Vakuum zeigt die Säure einen konstanten Siedepunkt, und zwar bekam ich einen solchen von  $282^{\circ}$  (unkorr.) bei etwa 15—20 mm Druck. Die Bestimmung ist jedoch nur als vorläufig anzusehen, weil mir bei deren Ausführung kein genaues Vakuummeter zur Verfügung stand.

Ultuna. Upsala, Dezember 1906.

### 13. Arthur Slator:

#### Über Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung.

(Eingeg. am 17. Dezember 1906; mitget. in d. Sitzung von Hrn. F. Ehrlich.)

In einer Mitteilung an die Chemical Society<sup>1)</sup> habe ich einige Messungen der Geschwindigkeit alkoholischer Gärung veröffentlicht. Die Untersuchungsmethode bestand darin, die Geschwindigkeit in sehr kleinen Bereichen der Reaktion zu messen, so daß die Konzentration der Lösung während eines Versuches praktisch unverändert blieb. Die Geschwindigkeit der Gärung wurde durch den Druck der entwickelten Kohlensäure gemessen. Die wenigen, in der Notiz angegebenen Messungen wurden mit dem Apparat ausgeführt, der in meiner früheren Abhandlung beschrieben ist. Zweck der vorliegenden Bemerkungen ist es, die von Buchner und Meisenheimer<sup>2)</sup> ausgesprochene Ansicht, daß Milchsäure ein Zwischenprodukt der Vergärung von Glucose durch Hefe zu Alkohol und Kohlensäure sei, einer Kritik zu unterwerfen. Die folgenden Punkte beweisen, daß die Milchsäure kein solches Zwischenprodukt sein kann.

Erstens wird die Milchsäure durch Hefe überhaupt nicht oder nur sehr langsam und unvollständig vergoren. Wenn dagegen die Milchsäure ein Zwischenprodukt ist, muß sie eben so schnell vergoren werden, als sie durch die Reaktion gebildet wird, da sie sich sonst in der Lösung anhäufen würde. Es müßte also die Milchsäure in Berührung mit Hefe mindestens ebenso schnell wie Glucose vergären. Es wäre allerdings denkbar, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 89, 128 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 417 [2904]; 38, 620 [1905].

daß die Milchsäure, außer in größter Verdünnung, ein starkes Gift für die Gärung ist, daß sie aber so schnell verbraucht wird, daß ihre hindernde Wirkung auf die Reaktion nie zu Tage tritt. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie der folgende Versuch beweist.

Hefe, in Wasser suspendiert, entwickelt langsam Kohlensäure. Durch Zugabe kleiner Mengen von Milchsäure wird eine Geschwindigkeitsvermehrung der Gasentwicklung bewirkt. Diese Vermehrung kann jedoch kaum der Vergärung der Milchsäure zugeschrieben werden, da Essigsäure eine ähnliche Wirkung ausübt. Wenn man Glucose dieser Milchsäure enthaltenden Lösung hinzufügt, so geht die Gärung schnell von statten. Dies beweist also, daß die Hefe nicht vergiftet worden ist.

Tabelle I.

| Lösung, Temperatur 30°                        | Geschwindigkeit auf der Manometerskala gemessen |
|---|---|
| 50 ccm Hefe + Wasser (Autogärung) . . . .     | 0,4 ccm pro 20 Min.                             |
| » + 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Milchsäure . . . . | 0,8 » » 20 »                                    |
| » + » + 2 $\frac{1}{2}$ g                     |   |
| Glucose . . . . .                             | 6,6 » » 20 »                                    |
| 50 ccm Hefe + Wasser (Autogärung) . . . .     | 0,5 ccm pro 20 Min.                             |
| » + 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Essigsäure . . . . | 1,3 » » 20 »                                    |

Zweitens hindert die Milchsäure, einer gärenden Flüssigkeit zugefügt, die Reaktion ein wenig, statt sie zu befördern, wie man annehmen müßte, wenn die Milchsäure ein Zwischenprodukt wäre<sup>1)</sup>. Die folgenden Messungen beweisen, daß die Milchsäure in verdünnter Lösung keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, und daß allgemein die Wirkung der Säure derjenigen der Essigsäure sehr ähnlich ist.

Es wurde die Geschwindigkeit der Gärung in Lösungen gemessen, die Glucose und Hefe und verschiedene Mengen Milchsäure und Essigsäure enthielten. Die Geschwindigkeit ist, wenn keine Säure zugegen ist, gleich 100 gesetzt worden, und entspricht einer Geschwindigkeit von ungefähr 6 ccm pro 6 Minuten auf der Manometerskala. Die Milchsäure war ein Kahlbaumsches Präparat und gab eine Rotation von  $\alpha_D = 1.02^\circ$  in der 100 mm-Röhre. Die Versuche wurden bei 30° ausgeführt mit 50 ccm einer 2-prozentigen Glucoselösung.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 89, 141 [1906].

Tabelle 2.

| Milchsäure-Konzentration | Geschwindigkeit | Essigsäure-Konzentration | Geschwindigkeit |
|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| $n/\infty$               | 100             | $n/\infty$               | 100             |
| $n/1000$                 | 100             | $n/1000$                 | 97              |
| $n/500$                  | 99              | $n/500$                  | 95              |
| $n/250$                  | 88              | $n/250$                  | 95              |
| $n/50$                   | 70              | $n/50$                   | 69              |

Die Zahlen geben die Anfangsgeschwindigkeit, einige Minuten nach Zugabe der Säure gemessen, an.

In einer späteren Abhandlung<sup>1)</sup> sagen Buchner und Meisenheimer: »Da somit eine schädliche Wirkung der Milchsäure nachgewiesen ist, erscheint es vollkommen möglich, daß ihre beschleunigende Wirkung durch die schädliche verdeckt wird.« Dies kann nur bedeuten, daß, wenn Hefe einer Lösung von Glucose und Milchsäure hinzugefügt wird, die Milchsäure, verglichen mit der Glucose, mit beträchtlicher Geschwindigkeit verbraucht wird. Es kann jedoch durch Titration der Säure vor und nach den Versuchen gezeigt werden, daß der Verbrauch an Milchsäure klein ist gegenüber demjenigen an Glucose. Zwei Lösungen, die resp.

## Lösung 1

100 ccm Hefe + Wasser,  
50 ccm  $n/10$ -Milchsäure,  
50 ccm 20-proz. Glucoselösung

## Lösung 2

100 ccm Hefe + Wasser,  
50 ccm Wasser,  
50 ccm 20-proz. Glucoselösung

enthielten, wurden vier Stunden lang bei 25° vergoren. Der Zuckergehalt in Lösung, vor und nach dem Versuch polarimetrisch bestimmt, war 5.00 resp. 4.13 g pro 100 ccm, indem 0,87 g Glucose vergoren war. 50 ccm der Lösung wurden nach der Gärung von Hefe und Kohlensäure befreit und dann mit  $n/10$ -Natronlösung und Phenolphthalein titriert. Lösung 1 erforderte 12.8 ccm und Lösung 2 1.3 ccm, der Unterschied betrug also 11.5 ccm.

Die angewandte Menge Milchsäure entspricht 12.5 ccm, so daß durch die Titration 92 pCt. der Säure wiedergefunden wurden. Selbst wenn man annehmen wollte, daß die Differenz (0.018 g pro 100 ccm) vergoren wäre, so wäre diese Menge sehr klein gegen die 0.87 g Glucose, die zur gleichen Zeit verschwinden. Aus den Resultaten der Tabelle 2 und aus diesem Versuch erhellt, daß die Milchsäure die Geschwindigkeit der alkoholischen Gärung nicht meßbar erhöht.

Drittens kann das Isolieren kleiner Mengen von Milchsäure während der Gärung, und das Verschwinden dieser Säure in anderen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3201 [1906].

Gärungsversuchen kaum als Argument dafür betrachtet werden, daß dieser Körper ein Zwischenprodukt ist. Es ist viel wahrscheinlicher, daß die Milchsäure ein Nebenprodukt der Gärung sei.

Schließlich ist es wahrscheinlich, daß, wenn ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung von Glucose überhaupt existiert, es den folgenden drei Bedingungen genügen wird: 1. Es wird mindestens ebenso schnell, und vielleicht viel schneller als Glucose vergären. 2. es wird schnell verschwinden, wenn es in eine gärende Lösung gebracht wird, und 3. es wird sich nur mit Schwierigkeit aus einer solchen Lösung isolieren lassen.

Burton-on-Trent.

#### 14 H. Wichelhaus: Über Schwefelfarbstoffe.

(Vorgetr. in der Sitzung vom 10. Dezember 1906; eingeg. am 8. Januar 1907.)

Die erste Mitteilung über Schwefelfarbstoffe, die von Croissant und Bretonnière aus dem Jahre 1874, klingt so allgemein, daß sie an die Gelb- und Braunfärbung, welche Schwefelalkalien beim Schmelzen mit Silicaten hervorbringen, erinnert.

Die Verfasser teilen mit, daß man gelbe und braune Farbstoffe mit Hilfe von Schwefelalkalien erhalten könne, und zwar durch Verschmelzen von Schwefelnatrium mit mancherlei pflanzlichen Stoffen, wie Kleie, Sägemehl und Stroh, aber auch aus tierischen Stoffen verschiedener Art.

An die zuerst unter dem Namen »cachou de Laval« bekannte gewordenen Farbstoffe haben sich dann solche in verschiedenen Farbtönen angeschlossen. Jetzt geht man meistens bei ihrer Herstellung von stickstoffhaltigen Verbindungen aus; daher knüpfen die Versuche der Erklärung des Bildungsvorganges meist an diese an. So faßt Nietzki in seiner »Chemie der organischen Farbstoffe« alles unter der Bezeichnung »Thiazol- und Schwefelfarbstoffe« zusammen. Auch Friedländer<sup>1)</sup> geht auf die stickstoffhaltigen Farbstoffe mehr ein, als auf die stickstofffreien; er sagt: das Verständnis des ganzen Vorganges wird dadurch erschwert, daß mehrere Prozesse nacheinander oder nebeneinander verlaufen, derjenige der Farbstoffbildung und derjenige der Schwefelung.

Letzterer Äußerung kann man weiter hinzufügen: Die Sache wird auch dadurch noch verwickelt, daß man meistens mit Schwefelalkalien,

<sup>1)</sup> Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation 1902—1904, S. 480 ff.