gelangen, dass chemische Vorgänge nicht blos zwischen ungleichartigen Materien, sondern auch zwischen stofflich gleichen, zuständlich jedoch verschiedenen Körpern stattfinden können. Eine derartige Bereicherung unseres thatsächlichen Wissens müsste aber auch, wie leicht einzusehen, einen grossen Fortschritt der theoretischen Chemie begründen und unsere Einsicht in die Ursache und das Wesen des Chemismus namhaft erweitern, wesshalb es auch wohl der Mühe werth ist, durch unablässiges Forschen einem solchen Ziele näher zu rücken.

XLI.
Ueber die Gährung des Milchzuckers.

Von
R. Luboldt.

Zur Darstellung von milchsaurem Eisenoxydul stellte ich im Sommer des vor. Jahres ein Gemisch aus

3 Pfd. Eisendrehspähnen
2 „ Milchzucker
20 Liter Molken

in einem irdenen Topfe unter dem Dache des Hauses hin. Die Temperatur dieses Platzes schwankte zwischen 18—35° Das Gemisch hatte bereits nach acht Tagen den Geruch einer in alkoholischer Gährung befindlichen Flüssigkeit. Es hatte eine lebhafte Entwickelung von Gasbläschen statt. Der erzeugte Alkohol wurde später durch Destillation gewonnen, und an seinen Eigenschaften als solcher erkannt. Unter dem Mikroskope war sehr deutlich Hefe von *kleinzelliger Beschaffenheit* zu beobachten, wie solche nach den Beobachtungen meines hochzuverehrenden Lehrers, Herrn Geheimrath E. Mitscherlich, wenn sie durch *generatio aequivoca* entstanden, stets zu sein pflegt. Vibrionen waren zahlreich zu Ende der Operation vorhanden. Nach Verlauf von sechs Wochen hatte keine Gasentwickelung mehr

statt. An milchsaurem Eisenoxydul wurde nur ein Drittheil der berechneten Menge erhalten, obschon aller Milchzucker zersetzt worden war, da in der Mutterlauge (nach Ausfällung des Eisens mit Schwefelwasserstoff, Filtriren des Schwefeleisens und Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure) mittelst der Trommer'schen Probe keine Reaction erhalten wurde.

Die geringe Ausbeute an Milchsäure durch Alkoholbildung veranlasste mich, das Mengenverhältniss zwischen Alkohol und Milchsäure bei der Gährung des Milchzuckers näher zu bestimmen. Es wurden zu dem Zwecke an demselben Orte bei einer Temperatur, welche zwischen 18—35° schwankte, hingestellt:

1) 20 Liter Molken, enthaltend 3,8 p.C. Milchzucker.

2) 15 „ Molken } zusammen 10,5 p.C. Milch-
2 Pfd. Milchzucker } zucker enthaltend.

3) 2 Liter einer 12,5 p.C. Milchzucker haltigen Flüssigkeit mit 100 C.C. in Zersetzung begriffener Reste von Käse, welche auf den gährenden Molken schwimmen. Unter dem Mikroskope bemerkt man, dass die Masse des Käse einer Pilzvegetation als Boden gedient hat: man erkennt deutlich ein inniges Gewebe von Fadenpilzen, dazwischen elliptische Hefe-Zellen, einzeln oder zu zwei höchstens drei aneinander gereiht.

4) 2 Liter einer 12,5 p.C. Milchzucker haltigen Flüssigkeit mit 100 C.C. sorgfältig ausgewaschener Oberhefe.

5) $1\frac{1}{2}$ Liter einer 12,5 p.C. Rohrzucker haltigen Lösung mit 150 C.C. Käse.

6) 20 Liter Molken } zusammen 9,8 p.C. Milch-
$2\frac{1}{2}$ Pfd. Milchzucker } zucker enthaltend.
1 „ Käse (14 Tage alt).
2 „ Kreide, in haselnussgrossen Stücken.

Das letztere Gemenge wurde an einem warmen Orte im Laboratorium (15—25°) Ausgang des Winters 1859 hingestellt.

Zur Bestimmung der sich bildenden Milchsäure bediente ich mich einer Kalilösung von welcher 1 C.C.
= 0,0295 Grm. Kali ($\frac{1}{20000}$ der Verbindungszahl des Kali).
= 0,05625 Grm. Milchsäure.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde vorher zur Entfernung von Kohlensäure aufgekocht.

Zur Ermittlung des Alkoholgehaltes wurde ein Liter (in einigen Fällen ein Bruchtheil dieses Maasses) der gährenden Flüssigkeit der Destillation unterworfen, und im Destillat durch die Steinheil'sche Spindel der Gehalt an Alkohol bestimmt.

Die Abnahme des Zuckergehaltes wurde mit dem Polarisations-Instrumente ermittelt, indem 100 C.C. der gährenden Flüssigkeit mit 10 C.C. Bleiessig versetzt wurden; das Filtrat wurde dann in der 200 Mm. Röhre auf sein Drehungsvermögen untersucht.

Zugleich wurde stets eine gewogene Menge im Wasserbade eingedampft, die Menge des Rückstandes bestimmt, so wie sein Verhalten gegen Alkohol und gegen eine alkalische Kupferoxydlösung.

Das Mikroskop wurde zur Beobachtung der Hefevegetationen benutzt. Herr Geheimrath Mitscherlich hat selbst die Güte gehabt, sich von der Richtigkeit meiner Beobachtungen zu überzeugen.

1) Die am 25. Juli 1858 in einem offenen Topf von Steingut hingestellten 20 Liter Molken waren am 27. Juli mit einer dichten Schicht von *Penicillium glaucum* bedeckt. Die Molken reagirten stark sauer.

Am 29. Juli wurden bereits einzelne elliptische Hefezellen unter dem Mikroskope wahrgenommen.

Einzelne Kohlensäurebläschen stiegen von Zeit zu Zeit auf. Spec. Gew. 1,027. Die Temperatur war bei regnerischem Wetter während zwei Tagen auf dem oben angegebenen Minimum.

Den 3. August. Die Temperatur der umgebenden Luft war wesentlich gestiegen. Spec. Gew. 1,021. Hefegruppen sehr deutlich. Kohlensäureentwickelung war noch unbedeutend. Die Flüssigkeit hat noch ihr ursprüngliches Ansehen: trüb, gelblichweiss, mit oben auf schwimmendem Käse.

Den 7. August Die Flüssigkeit riecht angenehm alkoholisch. Starke Kohlensäureentwickelung. Hefegruppen ausgezeichnet ausgebildet; Vibrionen in Masse. Vom Käse

als solchen ist unter dem Mikroskope nichts mehr wahrzunehmen; seine Masse hat einer Pilzvegetation als Boden gedient. Diese Vegetation, vorwaltend Hefe, ist es, was ich mit dem Namen „Molkenferment“ bezeichnet habe, spec. Gew. 1,017.

Den 10. August. Lebhafte Gasentwickelung. Spec. Gew. 1,013. Die Flüssigkeit ist milchweiss und trüber geworden. Hefe ausgezeichnet entwickelt.

Den 12. August. Die Gährung ist sehr unbedeutend. Spec. Gew. 1,012. Die Flüssigkeit riecht noch angenehm alkoholisch.

Den 13. August. Spec. Gew. 1,012. Die Gährung hat aufgehört. Die Flüssigkeit klärt sich.

Den 16. August. Spec. Gew. 1,012. Die Flüssigkeit riecht bereits nach Essig.

Am 12. August wurde ein Liter der Destillation unterworfen.

Es wurden erhalten

1,6 Volumenproc. = 1,28 Gewichtsproc. Alkohol = 2,504 p.C. Milchzucker.

Durch Titriren wurden 0,925 p.C. Milchsäure gefunden.

Die Menge des als Alkohol und Milchsäure wieder erhaltenen Milchzuckers beträgt mithin 3,429 p.C., wodurch sich ein Verlust von 0,371 p.C. Milchzucker ergiebt. Setzt man die in den Molken enthaltenen 3,8 p.C. Michzucker = 100, so beträgt

die Menge des Milchzuckers, welche in Milchsäure verwandelt worden ist	24,34 p.C.
und diejenige, welche in Alkohol verwandelt	65,86 „
der Verlust durch Verdunsten und Umänderung des Alkohol in Essigsäure	9,80 „

Demnach erleidet in ungefähr drei Wochen der Milchzucker der Molken bei gewöhnlicher Sommertemperatur eine vollkommene Umwandlung.

2) Die in Summa 10,5 p.C. Milchzucker haltigen Molken waren am 15. Juli hingestellt worden.

Den 21. Juli starke Gährung; Hefe unverkennbar.

Den 25. Juli. Die Gährung ist im lebhaftesten Gange. Angenehmer Geruch nach Alkohol. Es wurden 7,5 p.C. Milchzucker als noch vorhanden beobachtet.

Den 3. August. Die Gährung hat bereits etwas nach gelassen. Hefe sehr gut entwickelt; viele Vibrionen.

Den 9. August. Die Gährung hat aufgehört. Die vorher trübe Flüssigkeit fängt an klar zu werden.

Den 12. August. Geruch nach Essig unverkennbar.

Am 10. August wurde die gegohrene Flüssigkeit auf die Milchsäure und Alkoholmenge geprüft.

Es wurden beobachtet

1,10 p.C. Milchsäure	=	1,10	p.C. Milchzucker
0,88 „ Alkohol	=	1,75	„ „
Die Flüssigkeit enthielt:		5,30	„ „
mithin sind Verlust:		2,35	„ „
		10,50	p.C. Milchzucker,

oder setzt man die Menge des zersetzten Milchzuckers = 100, so ergeben sich

21,15	p.C. Milchzucker	als	Milchsäure.
33,65	„ „	„	Alkohol.
45,20	„ „	„	Verlust.

Den 5. October. Der Fäulnissprocess des Ferments hat den Milchzucker nicht berührt; durch Verdunsten der Flüssigkeit ist der procentische Gehalt auf nahe 6 p.C. gestiegen.

3) Die zu zwei Liter in Wasser gelösten 250 Grm. Milchzucker wurden am 20. Juli mit 100 C.C. Molkenferment hingestellt.

Den 22. Juli. Lebhafte Kohlensäureentwickelung. Geruch nach Alkohol. Hefegruppen von 10—15 Zellen aneinander deutlich wahrnehmbar.

Den 28. Juli. Gährung sehr bedeutend.

Den 3. August. 9,3 p.C. Milchzucker beobachtet. Die Flüssigkeit riecht angenehm weinig.

Den 7. August. Die Gährung lässt nach.

Den 9. August. Gährung sehr schwach. Die Flüssigkeit enthält 0,502 p.C. Milchsäure = 11,14 p.C. von dem bis dahin in Gährung übergegangenen Milchzucker. Die Flüssigkeit enthielt noch 8,0 p.C. Milchzucker. Der durch

Eindampfen im Wasserbade erhaltene Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Flüssigkeit giebt mit einer alkalischen Kupferoxydlösung keine Reaction. Es war also kein Fruchtzucker gebildet worden.

Den 11. August. Die Gährung hat gänzlich aufgehört.

Den 5. October. Das Ferment ist in Fäulniss übergegangen. Starker Essiggeruch. 7,5 p.C. Milchzucker noch vorhanden.

4) 250 Grm. Milchzucker zu 2 Liter in Wasser gelöst wurden mit 100 C.C. gut ausgewaschener Weissbierhefe am 29. Juli hingestellt.

Am 3. August war das Ferment durch anhängende Bläschen von Kohlensäure an die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben. Geruch nach Alkohol unverkennbar. Die Hefe hat sich zu ausgezeichneten Gruppen entwickelt.

Den 5. August. Gährung schwach.

Den 7. August. Die Gährung hat aufgehört. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit tritt Schimmelbildung ein. Es sind noch 11,6 p.C. Milchzucker vorhanden. Mithin sind nur 0,9 p.C. (oder die ganze Menge des Milchzuckers = 100 : 7,2 p.C.) in Gährung übergegangen.

Den 11. August. Die Flüssigkeit riecht nach Essig.

Den 5. October. Der Fäulnissprocess der Hefe hat den Milchzucker nicht berührt; der Procentgehalt ist derselbe geblieben.

5) Eine 12,5 p.C. Rohrzucker haltige Lösung mit Käse versetzt zeigt frisch bereitet

eine Drehung von	+ 16,25°
nach 24 Stunden	+ 8,90°
nach abermals 24 Stunden	+ 3,85°
„ „ 48 „	— 1,65°
„ „ 48 „	— 5,75°

Bereits nach 48 Stunden war lebhafte Gährung eingetreten. Hefe gut entwickelt. Milchsäure und Alkohol bildeten sich. Die Gährung hörte auf als 16 p.C. Zucker in Milchsäure und 30 p.C. in Alkohol umgeändert worden waren. Unzersetzt blieben 44 p.C. Der Verlust betrug 10 p.C. Das Ferment faulte. Auch der Fruchtzucker erhält sich als solcher in der faulenden Flüssigkeit: aufge-

kocht und filtrirt reducirt sie eine alkalische Kupferoxydlösung rasch in der Kälte.

6) In der am 9. Februar hingestellten Milchzuckerflüssigkeit (zusammen 9,8 p.C. Milchzucker enthaltend) zur Darstellung von milchsaurem Kalke war am 12. Februar bereits eine deutliche Kohlensäureentwickelung eingetreten. Einzelne elliptische Hefezellen waren unterm Mikroskope deutlich wahrzunehmen.

Den 16. Februar. Hefezellen zu 5 und mehr an einander zu erkennen. Die Flüssigkeit zeigt einen angenehmen weinigen Geruch. 7,65 p.C. Zucker beobachtet.

Den 20. Februar. Reichliche Gasentwickelung. 4,95 p.C. Zucker beobachtet. Die Flüssigkeit liess sich leicht durch Bleiessig klären und filtriren.

Den 25. Februar. Gasentwickelung sehr lebhaft. Starker Alkoholgeruch. Hefegruppen von 10—12 Zellen reichlich vorhanden.

Den 1. März wurden 2,8 p.C. Zucker als noch vorhanden beobachtet. Die Bestimmung lässt sich leicht ausführen, da die Flüssigkeit noch dünnflüssig ist.

Den. 5. März. Die Flüssigkeit noch dünnflüssig, entwickelt sehr sparsam Kohlensäure.

Den 11. März. Die Bestimmung des Zuckergehaltes macht Schwierigkeit; die Flüssigkeit war nur durch eine Behandlung mit Thierkohle klar zu bekommen. Im Mitscherlich'schen Polarisations-Instrumente waren zwischen 1° und 2° noch Farben wahrnehmbar, also war noch ungefähr 1 p.C. Zucker darin. Glasblasen steigen sehr vereinzelt auf.

Den 22. März. Mit dem Polarisations-Instrumente konnte kein Zucker mehr wahrgenommen werden. Die Kohlensäureentwickelung hatte bereits seit mehreren Tagen gänzlich aufgehört; die Flüssigkeit war ein dünner Brei durch ausgeschiedenen milchsauren Kalk geworden. Der milchsaure Kalk wurde dargestellt. Die mit Kohle behandelte Mutterlauge lenkte die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nicht ab; es war keine Spur Zucker mehr vorhanden. Die Ausbeute an wasserfreiem milchsauren Kalke betrug 2,25 Pfd. (einschliesslich der 0,3 Pfd. aus der zur

Trockniss eingedampften Mutterlauge). Die Menge der darin enthaltenen Milchsäure entspricht 1,77 Milchzucker oder 44,25 p.C. von der ganzen Milchzuckermenge, mithin sind 55,75 p.C. als Alkohol verschwunden.

Aus den eben angeführten Versuchen geht hervor:

1) Dass der Milchzucker sehr langsam gährt. Durch seine Unlöslichkeit in Alkohol kann man ihn noch bis zu Ende der Gährung als solchen nachweisen.

2) Dass bei der Temperatur, die bei obigen Versuchen statt gehabt hat, (15—35°) sich neben Milchsäure stets auch Alkohol bildet, und dass die Absättigung der sich erzeugenden Säure die Alkoholbildung nicht hindert, sondern nur verringert.

Der Uebersicht halber folgen die in den einzelnen Versuchen erhaltenen Milchsäuremengen, (die Menge des der Zersetzung unterlegenen Zuckers = 100.)

A. Bei Absättigung der Säure mit
Eisen 25 p.C. Milchsäure.

Bei Absättigung mit kohlensaurem
Kalke (laut 6.) 44,25 p.C. „

B. Beim Nichtabsättigen der Säure in Versuch

1) 24,34 p.C. Milchsäure.
2) 21,15 „ „
3) 11,13 „ „
4) — unbestimmt.
5) 34,79 p.C. Milchsäure.

3) Dass ein bestimmtes Verhältniss zwischen Milchsäure und Alkohol sich nicht heraus stellt; dass aber je verdünnter die Milchzuckerlösung (z. B. Molken), um so leichter und vollständiger die Gährung statt hat, und vorwaltend die Bildung von Alkohol.

4) Dass eine genaue Bestimmung der Alkoholmenge bei dieser Gährung nicht wohl möglich ist, da alle Bedingungen für die Oxydation des Alkohol zu Essigsäure — Temperatur, Verdünnung, stickstoffhaltige Körper — vorhanden sind.

5) Dass aus den Resten Käse, welche sich in den Molken finden, unter allen Verhältnissen sich Hefe bildet,

dass diese aber sehr bald ihren Vegetationsprocess vollendet, und dann keine Wirkung mehr äussert, wie sich das bei den concentrirten Flüssigkeiten deutlich zeigt.

XLII.
Beiträge zur Kenntniss der Eiweisssubstanzen.

Von
A. Froehde,
Oberlehrer in Berlin.

I. Die Oxydationsproducte des Legumins.

Bei der Untersuchung der Oxydationsproducte der eiweissartigen Körper ist man von sehr verschiedenen Gesichtspuncten ausgegangen.

Nachdem Persoz*) durch Destillation des Leims mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, Blausäure neben Kohlensäure, Ammoniak und einem ölartigen Stoffe erhalten und Marchand**) das Auftreten der Blausäure bestätigt, sowie Ameisensäure und ausserdem unvermuthet Benzoësäure und Bittermandelöl gefunden hatte, wurde diese Untersuchung nochmals von Schlieper***) mit der Absicht unternommen, die Angaben beider Chemiker zu prüfen und gab zur Entdeckung des Valeronitrils und des sogenannten Valeracetonitrils, *dessen Hauptbestandtheil*, wie ich zeigen werde, *Acetonitril ist*, Veranlassung. Später, als gegen die Proteïntheorie Mulder's begründete Zweifel erhoben wurden, untersuchte Guckelberger†) die Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns, sowie

---

*) *Compt. rend. de l'Acad. XIII, 144.*
**) Dies. Journ. XXXV, 305.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 1 ff.
†) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIV, 39 ff.